

TREBALL FI DE GRAU

GRAU EN ENGINYERIA EN TECNOLOGIES INDUSTRIALS

**DISSENY I FABRICACIÓ DE PILOTES D'HOQUEI
A PARTIR DE PLÀSTIC RECICLAT**

MEMÒRIA

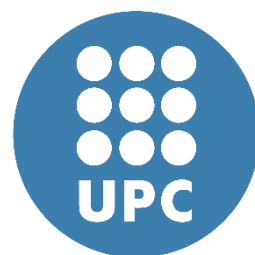
Autor: **Marc Serrahima Castellà**

Director: **Antonio Martínez**

Convocatòria: **Juliol 2019**



Escola Tècnica Superior de Enginyeria
Industrial de Barcelona



Índex:

1. INTRODUCCIÓ	3
2. LA PILOTA DE HOCKEY	4
2.1. Historia	4
2.2. Forma i superfície	5
2.3. Les pilotes actuals	7
2.4. Materials utilitzats	11
3. PROBLEMÀTICA DE RECILCAR LES PILOTES ECONÒMIQUES.....	20
4. FEINA PREVIA REALITZADA AMB LA FLICK HOCKEY	22
4.1 com s'han fet les pilotes	22
4.2 Motlles	25
4.3 Errors que es van tenir	28
4.4 Conclusions	30
5. NORMATIVA A COMPLIR	31
5.1 Normativa bàsica per a qualsevol pilota de hockey	31
5.2 Normativa oficial	31
6. ESPECTROSCÒPIA INFRAROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	38
6.1 Introducció	38
6.2 Avantatges i components	39
6.3 Transformada de Fourier	41
6.4 Interpretació dels resultats	44
7. EL SURLYN	49
7.1 Obtenció del Surlyn	49
7.2 El Surlyn com a ionòmer	50
7.3 Propietat autocuració	52
7.4 El Surlyn per a les pilotes de hockey	53
8. PRESSUPOS DEL PROJECTE	56
9. CONCLUSIÓ	58
10. AGRAÏMENTS	59
11. BIBLIOGRAFIA	60



1. Introducció:

El plàstic ha estat un dels desenvolupaments més importants del segle XX. Ha substituït a altres materials per ser econòmics, lleugers, de gran durabilitat, versàtils i resistent a la humitat, químics i no putrescibles. No obstant això, algunes d'aquestes virtuts poden ser inconvenients en determinades circumstàncies, com el cas de la seva baixa degradabilitat quan ja són considerats residus.

Actualment, els plàstics han pres la Terra. La seva creixent producció i ús amenacen amb contaminar cada racó del planeta, especialment els mars, destinació final de molts d'ells, on perjudiquen seriosament la salut dels ecosistemes aquàtics i la supervivència de les espècies que els poblen. Els podem trobar a la platja, a les roques, flotant a l'aigua i fins i tot a les zones més profundes. Des de l'Àrtic fins a l'Antàrtida, en zones poblades i en illes deshabitades. Cada any, els mars i oceans són receptors de fins a 12 milions de tones d'escombraries.

La situació mundial és dramàtica, més encara tenint en compte que la producció de plàstics s'acostarà el 2020 als 500 milions de tones (un 900% més que el 1980). Aquestes quantitats, la facilitat de dispersió i el seu lent procés de degradació converteix al plàstic en l'enemic número u de mars i oceans. El seu ús és un problema associat a les maneres de consum, ja que la majoria es fan servir per a envasos d'un sol ús. Espanya és el cinquè major productor de la UE.

A més, aquest residu del plàstic també tenen un gran impacte social i econòmic. La brossa acumulada en les platges afecta directament al sector turístic i la necessitat de netejar causen enormes desemborsaments de diners públics.

Si no aconseguim netejar el plàstic i parar la continua contaminació dels mars i oceans, estarem ajudant a la possible extinció de moltes de les espècies de vida marina i a la interrupció de tot l'ecosistema.

Degut aquesta gran problemàtica en la que ens trobem, sorgeix la idea de realitzar un projecte en el qual s'ajudi d'alguna manera a millorar i prevenir la situació.

La idea principal serà la de fabricar les pilotes de hockey herba a partir de plàstic reciclat.

Cada any es produeixen una gran immensitat de pilotes de hockey per l'ús en escoles, clubs, federacions etc. Aquestes pilotes estan fabricades utilitzant plàstic com pot ser el PVC, el polietilè o el poliuretà, entre d'altres. Per tant, si aconseguim trobar la manera de poder fabricar les pilotes a partir del reciclatge del plàstic i que aquestes segueixin complint amb les especificacions i característiques de les pilotes originals, estarem ajudant en la neteja i prevenció de la contaminació del plàstic.



2. La Pilota de Hockey

2.1 Historia

L'element més important en l'evolució de les pilotes de hockey és la varietat de materials utilitzats per fabricar-les. Cada tipus de pilota que es va utilitzar va afectar a aspectes del joc com el disseny dels estics, l'estil de joc i les superfícies dels camps de hockey.

Als inicis de tot, es jugava amb qualsevol cos que fos adequadament rodona, d'aproximadament tres polsades de diàmetre i d'una duresa que pogués ser glopejada amb un pal. Aquestes primeres pilotes estaven fetes de fusta o amb taps dels barrils de la cervesa que s'embolicaven amb tela i cordills perquè fossin adequades, entre d'altres.

➤ Pilota de cuir amb costures:

L'objecte que va suposar una gran diferència real en el rendiment i el gaudi del hockey va ser la introducció de la pilota feta de cuir.

La pilota de hockey de cuir va començar la seva vida com una pilota de criquet, adaptada, pintant-la de color blanc per així fer-la més visible en els camps de gespa, sobretot en època de fred on la gespa era més fosca i fangosa. Aquesta pilota es va utilitzar a la dècada del 1870 i va seguir sent la pilota principal d'aquest esport durant gairebé un segle.

Consistia en un nucli de suro, que proporciona pes i rebot, embolicat amb cordill i cobert finalment per una funda de cuir amb una costura lleugerament aixecada i cosida, que proporcionava l'adherència necessària per sostenir la pilota en el criquet.



Il·lustració 1: Pilotes de hockey fetes de cuir



Il·lustració 2: Pilota de criquet feta de cuir

L'únic canvi real que va patir aquesta versió de la pilota de cuir va ser al voltant de la Segona Guerra Mundial. Les pilotes es van començar a fabricar directament en cuir blanc en lloc del vermell, eliminant així la necessitat de pintar-les. Tot i aquest canvi, la pilota



seguia requerint d'un alt manteniment i s'havia de rentar i pintar després de cada ús. Per culpa d'aquest fet, s'acostumaven a utilitzar entre 6 i 8 pilotes per partit.

➤ **Pilota de cuir sense costures:**

A mitjans del segle XX, l'esport va esdevenir molt tradicional, i es va plantejar millorar la pilota. El primer material en el que es va pensar, va ser seguir utilitzant el cuir però, a diferència dels últims anys, aquesta vegada la idea principal va ser produir la pilota sense costures, ja que les costures d'una pilota de criquet en el hockey no tenien cap mena de rellevància.

Les pilotes sense costures es produïen mitjançant l'aplicació de panells de cuir dissenyats intel·ligentment que s'entrelligaven en el nucli de suro de la pilota. Aquest canvi va suposar una gran millora en el rendiment, tot i que es va continuar requerint força treball de manteniment. El problema que va introduir aquest canvi, va ser l'elevat cost de fabricació, per lo que a finals dels anys 70 i 80, amb l'aparició de materials sintètics cada vegada més fiables, la pilota de cuir va començar a decaure.



Il·lustració 3: Pilota cuir sense costures

2.2 Forma i superfície

Actualment, la pilota de hockey herba ha de tenir una forma esfèrica amb una circumferència entre 224 i 235 mm, un pes entre 156 i 163 grams i de superfície llisa, permetent rebaixos i esquerdes.

Ara bé, la majoria de pilotes acostumen a tenir aquest rebaixos en la superfície, i poques vegades són llises completament.

➤ **Per què la pilota de hockey té aquests clotets?**

Les superfícies on es practica el hockey herba estan constituïdes de gespa artificial, sense cap tipus de farcit i amb gran densitat de fibres d'aquesta herba de longitud curta. Aquest tipus de superfície requereix estar bastant humida, impregnada de gotes d'aigua, per tal d'obtenir una major prestació, seguretat i comoditat a l'hora de jugar.

La funció principal que tenen aquest clotets és la de drenar l'aigua, a través d'ells, cap a fora la superfície de recolzament amb el terreny de joc humit, incrementant així la fricció i evitant l'efecte conegut com l'"aquaplaning".



Aquest efecte perjudicial es produeix quan la coberta troba més aigua de la que és capaç de desallotjar. La pressió de l'aigua davant de la coberta forma llavors un falcament sota la mateixa, aixecant la pilota del terra i disminuint o anul·lant la fricció. La pilota, llavors, comença a patinar sobre la superfície d'aigua amb poc o gens de contacte amb el terreny de joc disminuint i dificultant el control de la pilota i la capacitat de frenada d'aquesta.



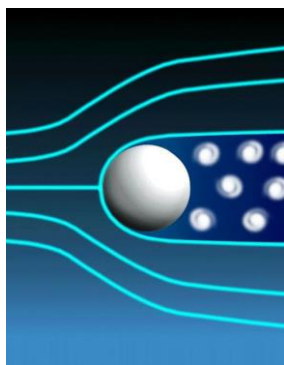
Il·lustració 4: Jugador arrastrant la pilota pel terreny de joc humit

Una altre possible resposta a aquesta pregunta la podem trobar mirant la fricció aerodinàmica de la pilota. En la pràctica del hockey, la pilota passa gran part del temps per l'aire. Els jugadors acostumen a aixecar la pilota, sempre i quan no es generi perill, ja sigui en les diferents tècniques de passada per així poder sortejar un estic, en els tirs a porteria o en l'habilitat del regat per poder superar un defensa rival.

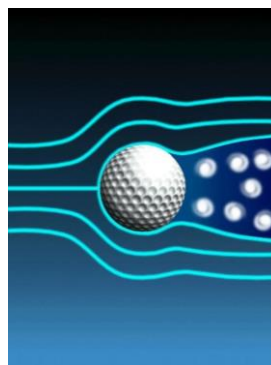
Per tant, quan la pilota estan circulant per l'aire, l'afecten dos tipus de friccions diferents.

La primera és la obvia resistència aerodinàmica degut a la fricció amb l'aire. Aquest fet, es considera només una petita força de la resistència aerodinàmica experimentada amb una pilota, i la veritable fricció que ens produeix una resistència és la fricció amb la superfície comentada anteriorment.

La majoria de la fricció que es produeix quan la pilota viatge per l'aire, ve de la separació del flux darrere de la pilota i es coneix com la pressió de la resistència aerodinàmica degut a la separació. Per un flux laminar, més enllà d'una esfera, el flux es separa molt d'hora, en canvi, per un flux turbulent aquesta separació es retarda, com podem observar en les següents imatges.



Il·lustració 5: Flux laminar darrere la pilota



Il·lustració 6: Flux turbulent darrere la pilota



La regió de separació en el cas turbulent és bastant més petita que en el cas laminar, implicant una fricció més petita de la pressió en la l'esfera. El fet que tinguem els clotets en la superfície de la pilota, provoca el canvi de transició del flux de laminar a turbulent. El flux turbulent té més energia que el laminar, i per tant, el flux es manté unit més temps.

Per què el fet de tenir clotets provoca aquest canvi de transició del flux?

En numero de Reynolds, Re_{CR} , te la resposta a aquesta pregunta. El Re_{CR} és el numero de Reynolds al qual el flux canvia d'estat laminar a turbulent. Per una esfera llisa, el Re_{CR} és més gran que el numero de Reynolds d'una pilota foradada. Per tant, els clotets provoquen que disminueixi el Re_{CR} , lo que suposa que el flux es fa turbulent a una velocitat menor que si fos llisa. Això, implica una reducció en la resistència.

Resumint, el fet de tenir rebaixos en la pilota de hockey ens proporciona una millor fricció amb la superfície humida, ajudant així a tenir un millor control de la pilota i fent que rodi més ràpid en els camps de hockey, i ens ajudarà a reduir la resistència que es genera al circular la pilota per l'aire, permetent que la pilota es mantingui més temps per d'alt i arribi més lluny.

2.3 Les pilotes actuals

Actualment, en el mercat de les pilotes de hockey herba trobem una gran quantitat de marques que ofereixen diferents tipus de pilotes, ja siguin lliques o amb clotets. Però podem dir que el mercat actual es divideix principalment en dos grans grups. Per una part trobem les pilotes buides per dins, i per altre banda estan les pilotes de hockey amb nucli.

➤ Pilotes buides per dins:

Aquestes pilotes compleixen només amb la normativa bàsica de la FIH, es col·loquen en preu de rang baix i es recomanen especialment per als jugadors principiants o per a la pràctica ocasional. El toc es considera "dur" degut a la vibració estructural i s'enfronta a greus problemes de trencament durant l'hivern. El material utilitzat és el PVC, que es considera un material de baixa qualitat per als impactes.



Il·lustració 7: Pilota buida per dins

El mètode de fabricació de les pilotes buides per dins és l'anomenat modelatge rotacional i consisteix en el següent:

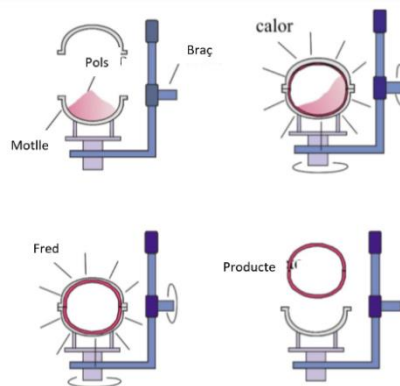


- **Modelatge rotacional:**

El modelatge rotacional és un procés econòmic que no requereix de grans esforços per transformar el plàstic, generalment en forma de pols, i que produeix articles buits, sense costures, sense esforços residuals amb un gruix de paret uniforme i amb amplies possibilitats de disseny de productes.

Aquest procés consta de quatre etapes on s'utilitza un motlle tancat de parets fines i alta capacitat de transferència de calor.

- **Ompliment del motlle:** S'introdueix la quantitat necessària de material plàstic a processar, que normalment és un termoplàstic en pols finament molt. En el cas de la fabricació de pilotes s'utilitza el PVC. El material es munta en un motlle obert i fred cobert prèviament per un agent desemmotllant. Es tanca i es porta al interior d'un forn per ser escalfat.
- **Escalfament del motlle:** El motlle se sotmet a l'aplicació de calor i simultàniament es fa rotar sobre dos eixos perpendiculars amb l'objectiu de permetre que el material es vagi adherint a la paret interna i es fusioni en una massa continua. Aquesta procés de fusió uneix material sòlid, per tant, les partícules en el procés de modelatge rotacional no es fonen, sinó que sinteritzen en els punts de contacte, fins formar una xarxa tridimensional porosa. Aquesta és la etapa de més llarga duració (entre 7-15 minuts), i esta directament relacionada amb el gruix desitjat de la peça final.
- **Refredament del motlle:** Un cop tot el material plàstic a pres la forma interna del motlle, el següent pas es refredar-lo per tal d'endurir i acabar la pilota amb les característiques buscades. Durant aquesta etapa la rotació segueix present, per així garantir la uniformitat de la conformació de la pilota. Per tal de refredar el motlle es possible utilitzar aigua freda dispersada en gotes sobre la superfície del motlle, un corrent d'aire amb vapor d'aigua condensat o aire fred.
- **Buidat del motlle:** L'última etapa, un cop la pilota ja esta acabada, consisteix en treure-la del motlle.



Il·lustració 8: Procés de modelatge rotacional



La utilització d'aquest sistema per fabricar les pilotes te unes clares avantatges. Les màquines i motlles que s'utilitzen són relativament barats. Durant el procés es permet que hi hagi una distribució uniforme del material, i d'aquesta manera es garanteix la homogeneïtat en l'espessor de les parets de la pilota, que estan sotmeses a impactes durant la pràctica del hockey. El procés de rotació biaxial garanteix isotropia en les propietats, és a dir, que aquestes no depenen de la direcció en les que són examinades. Les pilotes estan lliures de tensions residuals ja que no s'apliquen pressions en el procés d'obtenció.

Per altra banda, el modelatge rotacional també te desavantatges com per exemple, que el material que s'utilitza és una mica més car de lo normal, ja que s'utilitza en forma de pols, i per tant, requereix una intervenció de molta prèvia. Les característiques d'aquesta pols són molt importants per a la qualitat de la pilota.

➤ **Pilotes amb nucli**

Aquest tipus de pilotes consten d'un nucli normalment fet d'una combinació entre suro i cautxú. La sensació del contacte de l'estic amb la pilota és molt millor per al jugador, el tacte es considerat "suau" i la vibració és molt més reduïda que en les pilotes sense nucli. Aquest producte és perfecte per als entrenaments i partits d'alt nivell. El principal problema que tenen aquesta varietat de pilota és el preu, que és bastant car degut a la necessitat de més processos i més mà d'obra que en les pilotes sense nucli, i a més a més, per la falta de qualitat i de fabricants confiats.

El fabricant per excel·lència d'aquest tipus de pilota en el món del hockey herba és la marca Kookaburra. Tenen diferents pilotes en funció de la qualitat i són els únics que en tenen una que compleix amb tota la normativa de la FIH, i per tant, és la pilota oficial de totes les competicions nacionals i internacionals d'alt nivell.

Els materials utilitzats per aquesta varietat de pilota són més diversos que en el cas anterior. Per el nucli, s'acostuma a fer servir el suro i el cautxú com els TPE (elastòmers termoplàstics), els SBS o els EPDM. Pel que fa al recobriment de plàstic s'utilitzen materials com el polietilè de baixa i alta densitat o el poliuretà.

L'obtenció d'aquestes pilotes es fa a partir del modelatge per injecció i consisteix en el següent:

- *Modelatge per injecció:*

El modelatge per injecció consisteix en injectar un polímer, ceràmic o metall en estat fos en un motlle tancat a pressió i fred, a través d'un orifici petit anomenat comporta. En aquest motlle el material es solidifica, i s'allibera a l'obrir-se les dues meitats del motlle. Aquesta tècnica dona com a resultat un producte plàstic amb una forma fixa i predeterminada.



Per garantir i facilitar la producció i fabricació de les pilotes, les parts que exerceixen un paper important en el procés hauran d'estar acuradament dissenyades. La maquinària estarà dissenyada per enginyers, tenint en compte en tot moment el material final a utilitzar, les característiques del producte (pilota), el material del motlle i les propietats de la màquina de modelatge, entre d'altres. Aquesta maquinària consta d'una unitat d'injecció amb la funció principal de fondre, barrejar i injectar el plàstic tenint en compte la temperatura de processament del polímer, la seva capacitat calorífica i el calor latent de fusió. D'una unitat de tancament que acostuma a ser una premsa hidràulica o mecànica que contraresti la força exercida pel polímer al ser injectat. Per últim, el motlle que és la part més important ja que és l'espai on es genera la pilota.

El cicle propi del procés d'injecció compren els següents passos: el motlle es col·loca en la màquina de modelatge per injecció, i aquesta tanca el motlle de manera que es manté en aquest estat durant la injecció del plàstic. Tot seguit, el plàstic s'introdueix en la màquina, on aquesta el calenta fins transformar-lo en estat líquid. A continuació, la tovera de la màquina injecta el plàstic fos en el motlle. Després, el plàstic es refreda per formar un producte sòlid. Finalment, s'expulsa el producte refredat de la màquina com a peça acabada.

En al cas de la pilota de hockey herba, injectem el plàstic sobre un nucli prèviament fabricat, i per tant, haurem de subjectar aquest nucli en el centre del motlle a l'hora de recobrir-lo amb el plàstic fos. Aquest fet, provocarà que la pilota, un cop treta del motlle, no estigui completament acabada, ja que en el punt on se subjectava el nucli no estarà recobert pel plàstic i si podrà veure un petit forat. Per tal d'obtenir el producte final, es fabriquen uns taps de les dimensions del forat i amb el mateix plàstic amb el qual s'ha injectat.

En la següent imatge podem observar clarament el nucli de la única pilota aprovada per la FIH, al passar totes les normatives vigents. Esta constituït per un nucli de goma recobert per una capa de suro juntament amb una cap de fil i finalment recobert per la capa injectada de poliuretà.



Il·lustració 9: Pilota de hockey amb nucli



2.4 Materials utilitzats

Com s'ha pogut veure en el punt anterior, hi ha dues maneres diferenciades de fabricar les pilotes, i segons de quina de les dues es tracti, s'utilitzen diferents materials tant per la superfície de la pilota com per el propi nucli. Els plàstics més utilitzats per la superfície són el PVC, el polietilè sobretot de baixa densitat i el poliuretà, entre d'altres. I pel que fa el nucli, acostumen a ser de suro, de cautxú com l'EPDM o el SBS, o utilitzant els dos materials a l'hora.

➤ **Superfície de la pilota:**

- **Clorur de polivinil (PVC)**

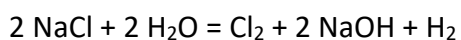
El PVC (clorur de polivinil) és una combinació química de carboni, hidrogen i clor. Pertany a una extensa família de materials anomenada polímers. Aquests materials tenen com a denominador comú el fet d'estar formats per macromolècules anomenades monòmers. Mitjançant el procés químic de polimerització, aquestes molècules s'alineen en llargues cadenes donant lloc a un nou material anomenat polímer. D'aquesta manera, els diversos components d'aquest material deriven del gas natural, del petroli i del sodi.

Concretament, per a la fabricació de pilotes de hockey per modelatge rotacional, s'utilitza PVC plastificat en forma de pols. Aquest PVC (plastisol) és una mescla de PVC, de plastificants com els ftalats o els esters d'àcid ftàlic i d'additius que fan que el PVC inicial passi d'un plàstic dur a un altre de més flexible.

- **Obtenció:**

El procés de producció complet per l'obtenció del policlorur de vinil, es desenvolupa en tres fases diferenciades i a partir de les matèries primes com el petroli i el clorur de sodi o més popularment coneguda com a sal comú.

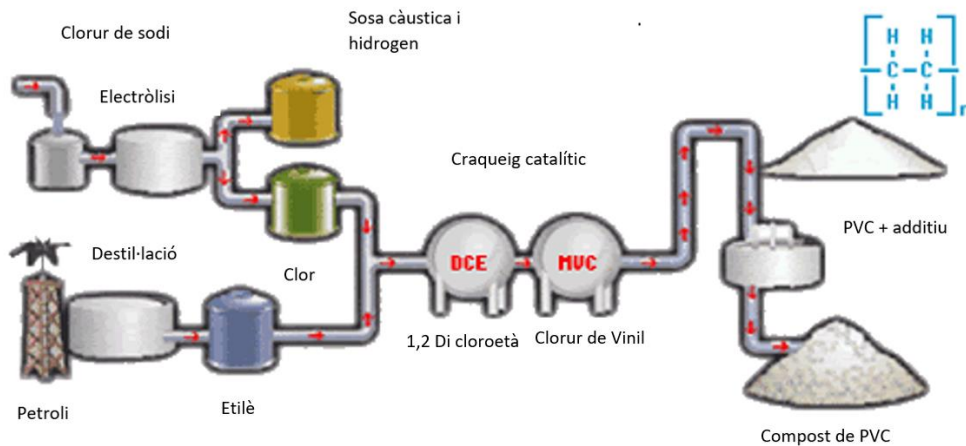
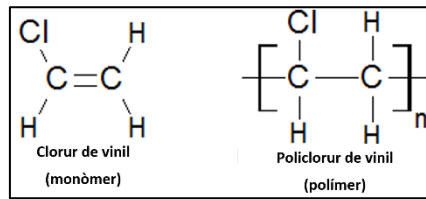
La primera fase consisteix en l'obtenció del clor. Per tal d'obtenir el clor, s'aplica un procés d'electròlisi al clorur de sodi. Consisteix en aplicar corrent elèctrica a la sal dissolta en aigua, per tal de separar els elements del compost. A partir d'aquesta reacció, obtenim el clor, més hidrogen i hidròxid de sodi o sosa càustica.



La segona fase consisteix en l'obtenció de clorur de vinil. Per tal d'obtenir aquest monòmer, és necessita el clor obtingut anteriorment, més l'etilè. Primer, es farà l'oxicloració del etilè a dicloroetà i tot seguit, es farà un procés de "cracking" tèrmic per tal de descompondre grans molècules i acabar obtenint el monòmer de clorur de vinil.



Per últim, te lloc el procés químic de polimerització, on els monòmers de clorur de vinil s'agrupen entre si donant lloc al policlorur de vinil o PVC.



Il·lustració 10: Procés obtenció PVC

- Propietats

El PVC és dels plàstics més utilitzats en el món, degut a les múltiples qualitats que posseeix, així com a la seva gran versatilitat i al seu preu, relativament econòmic per les nombroses prestacions que ofereix. La seva capacitat termoplàstica permet mollejar-lo en infinites formes al sotmetre'l a una temperatura determinada, i un cop refredat, el PVC recupera la seva solidesa i resistència mantenint la nova forma

Es tracta d'un producte lleuger, impermeable, aïllant, química i biològicament inert, resistent al foc i ha la intempèrie i d'elevada transparència i amb una densitat aproximada de 1,4 g/cm³. Té una alta resistència al xoc i és característic per aplicacions que tenen una vida útil llarga.

A més es caracteritza per ser un material completament innocu, que no comporta riscos per a la salut ni en la seva producció ni en la seva utilització. És també una bona barrera per a l'oxigen, la humitat i les olors i té propietats antibacterianes. Així mateix, el contingut en clor de la seva molècula, confereix al PVC una bona comportament en cas d'incendi, sent un material auto-extingible que no crema excepte en cas d'estar en presència de flama continuada.



- **Polietilè**

El polietilè (PE) és químicament el polímer més simple. És un dels plàstics més utilitzats en el món degut al seu baix cost i a la simplicitat a l'hora de fabricar-lo. Pertany a la important família de les resines de poliolefina que és el grup més gran de termoplàstics. Les poliolefines són polímers formats a partir d'olefines simples tals com l'etilè, el propilè, els butens, entre d'altres.

El polietilè es classifica en diverses categories basades sobretot en la seva densitat i ramificació. Les seves propietats mecàniques depenen en gran mesura de variables com ara l'extensió i el tipus de ramificació, l'estructura cristal·lina i el pes molecular. Pel que fa als volums venuts, els graus de polietilè més importants són el polietilè d'alta densitat (HDPE), el polietilè de baixa densitat lineal (LLDPE) i el polietilè de baixa densitat (LDPE).

El polietilè més utilitzat per fabricar les pilotes de hockey herba és el polietilè de baixa densitat.

- **Obtenció:**

El polietilè es sintetitza principalment mitjançant un procés de polimerització per addició. Concretament, el polietilè de baixa densitat és creat per polimerització del etilè a través de radicals lliures a una pressió i temperatura elevades.

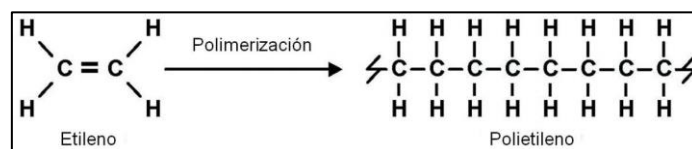
L'obtenció del polietilè es pot dividir en tres etapes: la polimerització, la separació de la suspensió i el sacat del polímer.

La polimerització també la podem dividir en tres etapes que són la iniciació, la propagació i finalment la terminació. En la iniciació, es requereix d'un iniciador, normalment un peròxid, que es descompon tèrmicament en radicals lliures (electrons no aparellats), els quals reaccionen amb l'etilè. En aquesta etapa es formen els monòmers activats i és l'etapa on es necessita major energia d'activació. Seguidament, va l'etapa de propagació, que ocorre mentre continua la reacció. És a dir, un cop s'ha iniciat una cadena, gràcies al procés d'iniciació, aquesta es propaga fins que no hi hagi més monòmers d'etilè o fins que es produeix la última de les 3 etapes. Finalment, té lloc la terminació. Aquesta etapa es produeix quan es combinen dos grups de radicals lliures o quan un radical hidrogen es transfereix d'una cadena a una altra.

La segona etapa consisteix en la separació de la suspensió. Un cop finalitzada la polimerització en els reactors, es deixa sortir contínuament la suspensió de polímer en un dipòsit. En el dipòsit, la mescla es desgasifica i es separa el polímer de l'aigua per centrifugat.

Finalment, es seca amb un assecador la pols humida per poder arribar ja al mercat. Per produir el LDPE s'utilitza el mètode comercial anomenat procés en autoclau.





- Propietats:

És un polímer termoplàstic de cadena llarga altament ramificat amb una densitat de $0.917 - 0.932 \text{ g/cm}^3$. Presenta una bona resistència química i tèrmica, una molt bona resistència al impacte, molt bona resistència a l'aigua, és més flexible que el HDPE i és un plàstic molt fàcil de processar.

El LDPE presenta dificultats a l'hora d'imprimir, pintar o enganxar sobre ell. Això en suposarà un problema quan vulguem distingir la nostra pilota marcant-la amb un distintiu de la nostra marca.

També pot ser tallat o filat en fibres sintètiques o modificat per assumir les propietats elàstiques d'un cautxú.

• Poliuretà

El poliuretà és un material plàstic que existeix en diverses formes. Des del punt de vista químic, els poliuretans són polímers, i componen la família més versàtil que existeix. Poden ser elastòmers i poden ser pintures. Poden ser fibres i poden ser adhesius. Apareixen en totes les parts. El nom assignat dels poliuretans ve de la seva cadena principal que conté enllaços d'uretà.

El poliuretà és un derivat de la reacció química entre un di isocianat i un poliòl. Després de la reacció es crea una substància segura i extremadament versàtil. Tenen propietats com ara resistència, flexibilitat o rigidesa, i aquestes depenen de la combinació de substàncies que s'afegeixi durant el procés de fabricació.

Depenent d'aquesta combinació d'additius, és poden classificar segons siguin termoestables o termoplàstics (TPU).

El poliuretà que s'utilitza per a la fabricació de pilotes de hockey es considera del grup dels termoplàstics.

Aquests poliuretans termoplàstics són un material summament polifacètic que ofereix una àmplia gamma d'opcions de disseny. La seva facilitat de fabricació, la seva durabilitat, la seva resistència a la tensió i a la flexió i altres propietats d'alt rendiment expliquen que siguin ideals per a les dures exigències de l'esport i dels productes de recreació. Els poliuretans són perfectes per a situacions rigoroses i usos exigents en què el material no pot ni ha de fallar. Es poden fabricar en pel·lícules o làmines en gruixos des de $0,025 \text{ mm}$ a $3,2 \text{ mm}$ i a amplades de fins a 203 cm . Aquest material està disponible amb dureses de 75 a 95 Shore A, en molt diversos colors i en diversos graus d'opacitat i de textures de superfície.



- **Obtenció:**

Els poliuretans termoplàstics es formen per la reacció de tres matèries primes principals que són:

Els poliols que són alcohols polihídrics amb diversos grups hidroxils que reaccionaran amb els diisocianats.

Els diisocianats que són una substància química que presenta dos grups isocianats, que són un grup químic amb fórmula $-N=C=O$. Aquests compostos són fonamentals per la síntesi del poliuretà ja que proporciona l'enllaç químic entre els diols.

I els diols o glicols de cadena curta que són uns compostos químics que contenen dos grups hidroxils $-OH$.

Els poliols de cadena lineal i llarga, així com els diols de cadena lineal i curta, reaccionen amb els diisocianats per formar un polímer semi cristal·lí d'estructura lineal (per això és termoplàstic), en el qual la unió dels poliols als diisocianats componen la part amorfa (segment flexible), i la unió dels diols de cadena curta amb els diisocianats donen lloc a la part cristal·lina (segment rígid).

El tipus de matèria primera, així com les condicions de la reacció, determinen les propietats del producte final obtingut. El Poliuretà Termoplàstic es pot produir a partir de dues famílies de poliols: els poliols de base polièster o els de base polièter.

- **Propietats:**

Els poliuretans termoplàstics ofereixen una alta resistència al desgast i a l'abrasió, una alta resistència a la tracció i al esquinçament, una molt bona flexibilitat a baixes temperatures, una alta resistència a grasses, olis, al oxigen i al ozó, tenen una excel·lent recuperació elàstica i una alta capacitat d'amortiment i resistència a la deformació. Aquestes propietats són idònies pel que fa al material utilitzat en una pilota de hockey, ja que, aquesta, pateix forts cops constantment i severes condicions de desgast.

A més, el poliuretà es pot processar pels mètodes de conformat empleats per als termoplàstics com poden ser el model per injecció o l'emmotllament per bufat. Aquests processaments són ràpids, la qual cosa implica un menor cost de fabricació.

➤ **Nuclis:**

- **Suro**

El suro és l'escorça de l'alzina surera, arbre que es troba essencialment a la Mediterrània occidental. Durant el seu creixement, aquests arbres van engrossint la seva tija,



acumulant cap a l'exterior de la fusta cèl·lules mortes i buides: el propi suro. Aquesta capa aïlla i protegeix les zones més sensibles de l'arbre.

Per tant, el suro està format per cèl·lules mortes on l'interior s'omple d'un gas similar a l'aire que conté sobretot gas nitrogen. Aquest gas constitueix gairebé el 90% del suro, d'aquí el seu llevíssim pes i la seva compressibilitat. Les parets d'aquestes cèl·lules, que són com minúsculs compartiments estancs, estan constituïdes fonamentalment per suberina i cerina que són polímers naturals produïts per les parets cel·lulars d'algunes cèl·lules de les plantes.

La seva composició química és aproximadament la següent: Suberina (45%), Lignina (27%), cel·lulosa i polisacàrids (12%), tanins (6%), ceroides (5%), i la resta de components, com aigua, glicerina i matèries minerals (6%).

El suro que s'utilitza com a nucli de les pilotes de hoquei, s'obté a partir del suro de pitjor qualitat i de les restes de les planxes de bon suro. Aquests, es netegen, es trituren, s'aglutinen i premsen per obtenir un aglomerat de suro en moltes diverses presentacions: grànuls, planxes, rotllos, barres, o altres formes geomètriques com el nucli esfèric de la pilota.

Aquest suro té unes característiques molt bones per ser utilitzat en la pilota d'hoquei. Doncs, és un material resistent i lleuger, impermeable a líquids, resistent a la fricció, elàstic i compressible, amb una extraordinària capacitat de recuperació dimensional i amb un excel·lent aïllament de vibracions.

- **Cautxús**

El cautxú és un polímer elàstic que sorgeix com una emulsió lletosa (coneguda com làtex) en la saba de diverses plantes, però que també pot ser produït de manera sintètica a partir d'hidrocarburs insaturats.

La paraula cautxú es refereix a una extensa família de materials que són àmpliament utilitzats en la indústria ja que, a causa de la seva variada gamma de materials, són capaços de satisfer diversos requeriments:

- Pràctic i s'adapta al moviment, les toleràncies, la duresa i les variacions de temperatura.
- Resistents a condicions ambientals extremes.
- Amortidor de la vibració i inhibidor del soroll.
- És compatible amb altres materials tècnics amb els quals pot ser combinat de formes molt variades.
- Resistent a combustibles agents químics i olis.
- Es pot utilitzar en un ampli rang de temperatures des de -60 fins a 320 graus Celsius.



- És un aïllant elèctric, conductor o antiestàtic.
- Elàstic, és a dir, té la capacitat de deformar i tornar ràpidament al seu estat inicial, cosa que no només permet la possibilitat de catapultar, sinó també la de proveir una força constant ja sigui sota tensió o sota compressió.

El tipus de cautxú que s'utilitza per fer el nucli de les pilotes de hockey és el conegut com a cautxú termoplàstic o elastòmers termoplàstics (TPE). Aquests TPE's són una classe de copolímers o barreja física de polímers (generalment un plàstic i un cautxú) que donen lloc a materials amb les característiques termoplàstiques i elastomèriques.

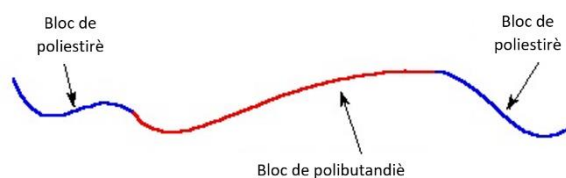
Aquests materials combinen les avantatges típiques de la goma i la dels materials plàstics, i es considerant dintre aquest grup aquells materials que tenen la capacitat de ser estirats amb allargaments moderats i que, en retirar la tensió, el material torna al seu estat original i que són processables a altes temperatures.

Els elastòmers més utilitzats que presenten millor propietats per fabricar el nucli de les pilotes de hockey, són els següents:

○ **SBS (estirè-butadiè-estirè)**

L'estirè-butadiè-estirè, freqüentment abreujat SBS és un elastòmer termoplàstic sintètic obtingut mitjançant la polimerització d'una barreja d'estirè i de butadiè. És un cautxú dur, que s'usa per fer objectes com ara soles per a sabates, cobertes de pneumàtics, i altres on la durabilitat sigui un factor important.

És un tipus de copolímer anomenat copolímer en bloc. La seva cadena principal està constituïda per tres segments. El primer és una llarga cadena de poliestirè, el del mig és una cadena de polibutadiè, i l'últim és una altra llarga secció de poliestirè.



Il·lustració 11: Cadena SBS

El poliestirè és un plàstic dur i resistent i li dona al SBS la seva durabilitat. El polibutadiè és un material semblant al cautxú i li confereix al SBS les seves característiques similars al cautxú. A més, les cadenes de poliestirè tendeixen a agrupar-se formant grans masses. Quan un grup estirè d'una molècula d'SBS s'uneix a una d'aquestes masses i l'altra cadena de poliestirè de la mateixa molècula d'SBS s'uneix a una altra massa, les diverses masses s'acoblen entre si amb les cadenes similars al cautxú del polibutadiè. Això li dona al material, la capacitat de conservar la seva forma després de ser estirat.

El SBS pertanyen a la classe d'elastòmers termoplàstics que posseeixen les propietats mecàniques del cautxú a temperatura ambient i les capacitats de processament de termoplàstics. Ofereix un excel·lent coeficient de fricció superficial, poca deformació



permanent, una gran resistència a la tracció, excel·lent comportament a baixes temperatures, processabilitat i bones propietats elèctriques.

○ **EPDM (cautxú d'etilè propilè diè)**

El EPDM és un tipus de cautxú sintètic compost d'Etilè, propilè i diè d'alta qualitat. La denominació prové de les inicials d'aquests materials a les que se li afegeix la lletra M per indicar que compta amb una cadena saturada de propilè segons la classificació ASTM (organització de normes internacionals que desenvolupa i publica acords voluntaris de normes tècniques per a una àmplia gamma de materials, productes, sistemes i serveis).

La principal ventaja de la utilización del EPDM es la alta resistencia que este material tiene frente a las inclemencias meteorológicas, la excelente resistencia al calor y al ozono, y la una buena resistencia al calor.

El EPDM tiene un comportamiento elástico y amortiguador muy buenos y unas excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión.

○ **TPV (Santoprene)**

El santoprene és un marca registrada per a un termoplàstic elastòmer (TPE). Concretament, és un cautxú del monòmer d'etilè propilè diè (EPDM) totalment vulcanitzat dinàmicament en una matriu termoplàstica de polipropilè (PP). Es veu, se sent i es comporta com el cautxú però, a causa del contingut de PP, ofereix un disseny i fabricació de peces simple i flexible. Essencialment, és un elastòmer d'alt rendiment que mostra les propietats del cautxú alhora que proporciona la facilitat de processament dels plàstics. Ha demostrat ser un polímer fiable per a peces d'enginyeria flexible que requereixen un rendiment a llarg termini. Amb el potencial per reduir els costos del sistema, en comparació amb materials com el cautxú termoestable, i el potencial per als beneficis de sostenibilitat, el TPV de Santoprene s'ha convertit en l'estàndard global per al TPV dissenyat.

Combinant les característiques del cautxú vulcanitzat amb la facilitat de processament dels termoplàstics, Santoprene TPV ofereix una solució de segellat duradora i atractiva per a una varietat de segments del mercat, que inclouen: automotriu, electrodomèstics, electricitat, construcció i atenció mèdica.

Depenent de la proporció de cautxú EPDM a PP, les propietats físiques com la duresa, el mòdul i la flexibilitat variaran.

Aquest material i l'EPDM comentat anteriorment són molt semblants i tenen propietats similars. Les diferències entre els dos són les següents:



EL Santoprene té l'aspecte, la sensació i el comportament del cautxú EPDM, però pot processar-se en equips de processament termoplàstics convencionals. Això permet un disseny de peces més flexible i simplificat i una fabricació més senzilla en comparació amb el cautxú EPDM. El principal avantatge d'un TPV sobre el cautxú EPDM és el seu menor pes per a peces amb un disseny similar. La reducció de pes pot arribar fins al 30%.



Il·lustració 12: Nucli de suro i cautxú barrejats



Il·lustració 13: Nucli de suro i cautxú diferenciats



Il·lustració 14: Nucli únicament de cautxú



Il·lustració 15: Nucli únicament de suro

3. Problemàtica de reciclar les pilotes econòmiques

Com he pogut veure anteriorment, les pilotes econòmiques buides per dins estan fetes del material anomenat clorur de polivinil (PVC), i s'obtenen mitjançant el modelatge rotacional d'aquest material en forma de pols.

En general el PVC es pot reciclar i porta reciclant-se des del començament de la seva producció, encara que l'impuls definitiu a aquesta pràctica s'ha donat en els últims anys en països desenvolupats a causa de la creixença en aquests dels moviments ecologistes. Aquests moviments han sorgit com a resposta al creixement en volum dels embalatges plàstics que cada vegada es fan servir més per la seva facilitat de transport, distribució i control de pèrdues.

Gràcies a la facilitat de transformació i a la seva termoplasticitat, existeixen les següents maneres de reciclar el PVC:

- **Reciclatge mecànic:** El més utilitzat. Consisteix en seleccionar els residus, moldre'ls, afegir -si cal- els additius necessaris i transformats en nous productes. Si diferenciem entre PVC obtingut a partir de residus sòlids urbans o l'obtingut sintetitzant a partir de les seves matèries primeres, el procés es diferencia en certes etapes com la neteja de residus al principi del reciclatge o la seva segregació en origen. El PVC recuperat i reciclat s'emprarà per a la fabricació de productes com canonades, perfils, mànegues, terres laminats, peces d'injecció, raspalls, etc.
- **Reciclatge químic:** Els residus es sotmeten a processos químics sota altes temperatura i pressió, per tal de descomposar-los en productes més elementals (olis i gasos) i poder emprar aquests. És un procés més complex que solament s'aplica en països altament desenvolupats.
- **Reciclatge energètic:** Es basa en la incineració dels residus per a l'obtenció d'energia tèrmica. Si inclouen articles que per raons de cost o salubritat no poden ni han de ser reciclats. S'efectua en condicions molt controlades i és tècnicament complex si es pretén obtenir tota l'energia. És freqüent a tot Europa, Àsia i els EUA.
- **Reciclatge per dissolvents:** L'última a desenvolupar-se, es basa en la dissolució química del PVC mitjançant solvents específics que separen del PVC d'altres components per a, posteriorment, provocar la seva precipitació. Aquest és un procés que demanda alta inversió i gran control de la unitat productiva.
- **Recuperació per sistema Vinilooop:** Aquest procés inclou molta prèvia dels materials i dissolució dels mateixos per recuperar el PVC per precipitació, separació i assecat. Està dissenyat per articles de PVC que contenen altres materials, com per exemple cables, lones, etc.



Ara bé, el PVC que s'utilitza en el procés de emmotllament rotacional és un PVC plastificat (Plastisol) i que es troba en forma de pols.

Aquest tipus de PVC ha estat especialment dissenyat per distribuir-se de manera uniforme dins dels motlles, els qual al girar a diferents velocitats, permeten que el plastisol cobreixi la part interior del motlle i adopti la forma d'ell mateix. S'obté mesclant un plastificant (com els ftalats o els esters d'àcid ftàlic) i altres additius, per tal de suavitzar el material i donar-li la flexibilitat i durabilitat desitjada.

Un cop ja s'ha utilitzat aquest plàstic per crear una peça, ja no es pot reciclar per tal d'obtenir la pols inicial i tornar a crear noves pilotes per modelatge rotacional.

Per tant, arribem a la conclusió, que no podrem obtenir les pilotes econòmiques buides per dins a partir de plàstic reciclat.

Arribats en aquest punt, s'ha hagut de canviar l'enfocament del projecte, i ens hem centrat en el segon tipus de pilotes, les pilotes de més qualitat que consten d'un nucli interior recobert d'una capa de plàstic sí reciclable com el PE o PP, entre d'altres.

Per tal de poder acabar obtenint pilotes de hockey a partir de plàstic reciclat, primer ens centrarem en crear la "nostra" pròpia pilota des de zero amb l'ajuda de l'empresa Flick Hockey, i una vegada sapiguem que compleix amb les expectatives desitjades, intentarem fabricar-les de la mateixa manera, però utilitzant el plàstic reciclat.



4. Feina prèvia realitzada amb la Flick Hockey

Actualment, com ja s'ha comentat anteriorment, només hi ha una marca que fabriqui les pilotes de hockey que són capaces de passar totes les normatives i proves de la FIH, i que per tant, són les pilotes oficials per totes les competicions d'alt nivell d'aquest esport.

Aquesta marca és diu Kookaburra, i es una companyia Australiana d'equips esportius especialitzada en criquet i hockey sobre herba. *Kookaburra Sport* es va establir el 1980 principalment com a marcar de criquet, i en la dècada del 1920 ja era la principal fabricant de pilotes de criquet fetes a mà en gairebé tot el món. Posteriorment va incloure el hockey, i les seves pilotes s'han utilitzat exclusivament en tots els Jocs Olímpics des de 1956 fins ara i en totes les copes del Món des del 1984 fins a l'actualitat, sent la pilota Kookaburra Dimple Elite l'única pilota que té l'aprovació completa de la Federació Internacional de Hockey (FIH).



Il·lustració 16: Pilota Kookaburra Dimple Elite



Davant aquesta situació, l'empresa Flick Hockey va iniciar un projecte d'investigació per tal de poder fabricar pilotes de Hockey de la mateixa manera que Kookaburra, proporcionant un millor "sentiment" al jugador, així com un preu més competitiu que la pròpia pilota Kookaburra. Aquest projecte s'anomenava "*Valkirian hockey Ball*", i es tractava d'un projecte d'enginyeria creat principalment per l'Andreu Enrich, antic capità de l'Atlètic de Terrassa i exjugador internacional amb Espanya, i en Joan Galí, ex propietari de "*Galloplast*", empresa que produeix i distribueix plàstic de color a tot el planeta.

4.1 Com s'han fet les pilotes?

Primer de tot, es va fer un estudi previ de les pilotes que hi havia al marcat, sobretot de les pilotes de la marca Kookaburra. Aquest estudi, consistia en agafar les pilotes existents d'avui en dia, tant de la marca Kookaburra com d'altres marques, i analitzar de quins materials estaven fetes, com era el seu nucli, quina era la tècnica de fabricació etc.

Una vegada fet l'estudi es va poder saber que els materials més utilitzats eren el PVC en les pilotes econòmiques buides per dins, mentre que per les pilotes de més qualitat que tenien nucli, els plàstics més comuns eren el polietilè o el poliuretà, com hem pogut veure en els punts anteriors. Pel que fa el nucli, es va veure que gairebé totes les pilotes tenien un nucli format o bé per suro o bé per una mescla de suro més cautxú.



Un cop vist i analitzat els materials i els nuclis de les diferents pilotes, es va procedir a buscar quins serien els millors materials, tant per la capa externa com pel nucli, per tal d'aconseguir crear una nova pilota que s'assemblés en el màxim possible a les característiques que t'ofereix la pilota Kookaburra Dimple Elite.



Il·lustració 17: Pilota Kookaburra Dimple Elite per dins

Es va decidir, que el millor candidat de plàstic per fabricar la pilota Valkirian seria el polietilè de baixa densitat. Es va considerar que era un plàstic que t'oferia propietats molt similars al plàstic que s'havia analitzat de les pilotes, i que a més era econòmic i de fàcil accés. A més, per la seva baixa viscositat, el PEDB està indicat per modelatge per injecció, degut a la seva facilitat de processat combinat amb una bona tenacitat lo que permet el seu ús per fabricar articles que vagin a estar sotmesos a petites tensions, com poden ser les pilotes. Concretament, es va utilitzar el PEBD Alcudia PE-019 que ofereix Repsol, fabricat en reactor autoclau.

A continuació es mostra una taula de propietats que ofereix la guia de Repsol sobre el seu producte (PEDB-Alcudia). Aquest valor son mitjans, i estan obtinguts a partir de provetes seguint els procediments recollits en les normes ISO.

PROPIETATS	MÈTODE	VALOR	UNITATS
Generals			
Índex de fluïdesa	ISO 1133	20	g/10 min
Densitat nominal	ISO 1183	919	Kg/m ³
Temperatura de reblaniment	ISO 306	80	°C
Duresa Shore D	ISO 868	47	-
Mecàniques			
Mòdul en tracció	ISO 527-2	150	MPa
Resistència de tracció en el punt de trencament	ISO 527-2	9	MPa
Allargament en el punt de trencament	ISO 527-2	375	%

Taula 1: Propietats PEBD-Alcudia Repsol

Pel que fa el nucli, es van provar diferents materials i diferents distribucions d'aquets per tal d'obtenir la millor opció:

- Esferes d'entre 60-50 mm de poliestirè expandit. Principal problema, pesen molt poc i les pilotes quedaven molt lleugeres.



- Nucli exclusivament de suro, com les pilotes Kookaburra Dimple.
- Esfera de suro i cautxú Santoprene mesclats.



- Nucli de cautxú Santoprene per la capa més exterior i base d'espuma de polietilè. En seguida es va veure que aquesta opció no seria viable, ja que les pilotes amb aquest nucli eren molt més lleugeres de lo normal i oferien menys resistència.



- Nucli purament de cautxú Santoprene.
- Nucli amb base de suro més recobriment extern de cautxú Santoprene. Aquest nucli, és el que es va escollir finalment com a millor opció per fabricar la pilota Valkirian.



Per tant, es va acabar determinant que la millor combinació possible de materials per fabricar la pilota Valkiria seria la següent:

Informació Tècnica

- Pes: 156gr -163gr (fixat per la FIH)
- 73mm Ø (fixat per la FIH)
 - Nucli de Suro (proveïdor Llagostera)
 - Capa absorbent de Termoplàstic *Santoprene*®
 - Superfície de Polietilè de baixa densitat (PEBD-Alcudia Repsol) – 324 forats.
 - Qualsevol logo de marques pot ser estampat.



Il·lustració 18: Pilota Valkirian fabricada per l'empresa Flick Hockey



4.2 Els motlles

Com ja s'ha comentat anteriorment, les pilotes de hockey es fabriquen pel mètode de modelatge per injecció de plàstic. L'equipament bàsic que es necessita per portar a terme aquest procés, consta de dos parts principals: la màquina d'injecció, que correrà a càrrec d'una empresa externa, i els motlles.

Per tal de poder fabricar les pilotes, i així poder anar fent els diferents estudis, l'empresa Flick Hockey va haver de fabricar uns motlles especials. Es va posar en contacte amb una empresa externa per que li fabriques els motlles necessaris per poder obtenir les pilotes de hockey.

Aquesta empresa, era Codimec Vallès, S.L., especialista en la comercialització de motlles d'alumini i d'acer, situada a Sant Feliu de Codines.

Per la correcta fabricació dels motlles d'injecció és important tenir clar els següents passos:

- Dissenyar correctament el pla de la peça a injectar, marcar les línies de partició, zona d'entrada d'injecció, posició dels expulsors i qualsevol detall del motlle que pugui facilitar la seva correcta fabricació.
- Segons les especificacions del plàstic a utilitzar en el motlle, cal tenir en compte la contracció, característiques de flux i abrasió, estructura molecular, comportament tèrmic, viscositat ...

Per tant, per fabricar un motlle i una peça d'injecció de precisió, els principals punts a tenir en compte són l'exactitud dimensional amb les toleràncies exigides, el material a utilitzar en el procés de modelat i l'acabat final de la peça.

Els materials utilitzats en la fabricació del motlles, han de complir les següents característiques:

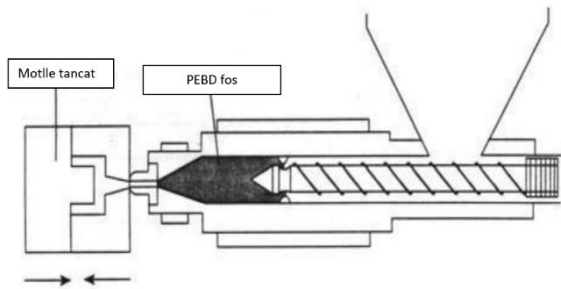
- Condicions acceptables per a la seva elaboració com són mecanibilitat, poder ser encunyat en fred, i poder ser temperat.
- Resistència a la compressió.
- Resistència a la temperatura.
- Resistència a l'abrasió.
- Aptitud per al polit.
- Tenir deformació reduïda.
- Bona conductivitat tèrmica.
- Bona resistència Química.
- Tractament tèrmic senzill.



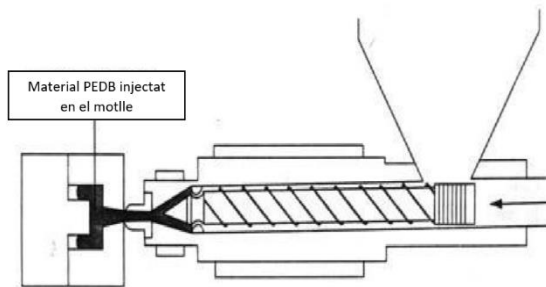
El material escollit per l'empresa Codimec S.L. per tal de fabricar el nostre motlle va ser l'aliatge d'alumini 7075 o Zircal amb un acabat matisat, ja que compleix amb moltes de les anteriors propietats. És un aliatge d'alumini amb zinc com a principal element d'aliatge. La seva composició és de 5,1-6,1% zinc, 2,1-2,9% magnesi, 1,2-2,0% coure i petits percentatges de silici, ferro, manganès, crom, titani i altres metalls.

Una vegada es té el motlle fabricat, ja es pot realitzar el procés d'injecció per tal d'obtenir la pilota. Aquest procés, explicat de manera breu, és el següent:

- I. Tancament del motlle en buit, mentre es té llesta la quantitat de material fos per injectar. Es tanca en tres passos: primer amb alta velocitat i baixa pressió, després es disminueix la velocitat i es manté la baixa pressió fins que les dos parts del motlle fan contacte, finalment s'aplica la pressió necessària per arribar a la força de tancament requerida.

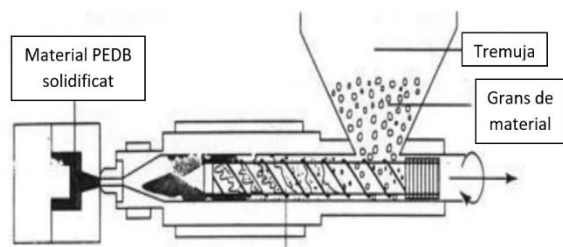


- II. S'injecta el polímer obrint-se la vàlvula i, amb l'eix d'extrusió que actua com un pistó, es fa passar el material a través del filtre cap a les cavitats del motlle.

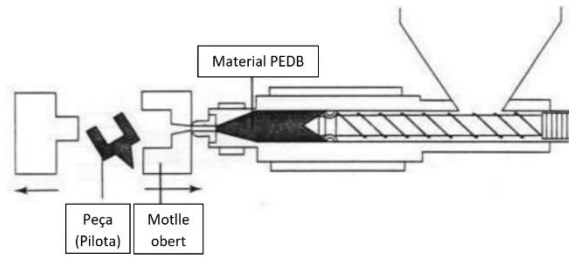


- III. En acabar d'injectar el material, es manté el cargol endavant aplicant una pressió de sosteniment abans que es solidifiqui, per tal de contrarestar la contracció de la peça durant el refredament. La pressió de sosteniment, usualment, és menor que la d'injecció i es manté fins que la peça comença a solidificar-se.

- IV. La pressió s'elimina. La vàlvula es tanca i l'eix gira per carregar material; en girar també retrocedeix.



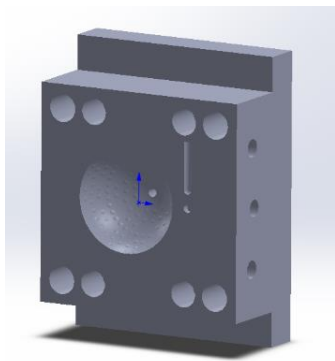
- V. El material dins el motlle es continua refredant on la calor és dissipada pel fluid refrigerant. Un cop acabat el temps de refredament, la part mòbil del motlle s'obre i la peça és extreta.



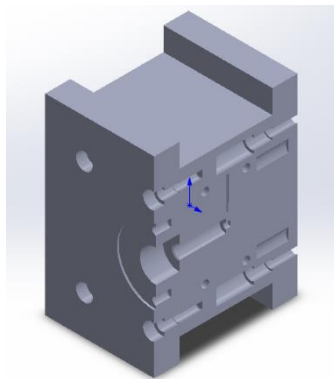
Il·lustració 19: Conjunt d'imatges del procés d'injecció

- VI. EL motlle es tanca i es reinicia el cicle.

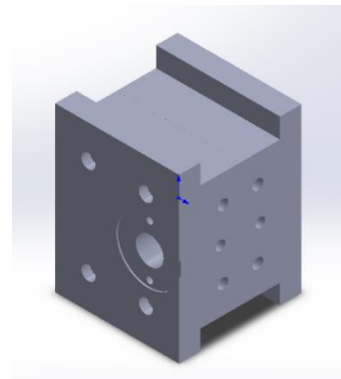
A continuació es mostra el motllo de la pilota en la plataforma de treball SolidWorks:



Il·lustració 20: Vista del motlle seccionat per la meitat



Il·lustració 21: Vista del circuit de refrigeració



Il·lustració 22: Vista del motlle complet

Com hem vist abans, la pilota no només està feta de plàstic injectat, sinó que consta d'un nucli, ja fabricat abans de fer la injecció del polietilè de baixa densitat. Per tant, això significa, que aquest nucli fet de suro, més una fina capa de Santoprene han d'estar d'alguna manera subjectats en el mig del motlle, per així al injectar el plàstic, poder recobrir-ho perfectament i aconseguir fabricar la pilota.

Aquest nucli se subjecta en el interior del motlle a partir d'eines de fixació entre punts, per tal de mantenir-lo exactament en el centre en tot moment de la injecció. Aquest aspecte en genera un problema, i és que, un cop injectat el plàstic en el motlle anterior i extreta la pilota, aquesta encara no estarà finalitzada al 100%. Doncs, just en els punts on se subjecta el nucli, es podran observar dos forats petits, ja que el plàstic no haurà pogut omplir aquella part degut a les eines de subjecció.

A continuació es mostra una imatge on es veu clarament el forat que queda un cop llevada la pilota del motlle.

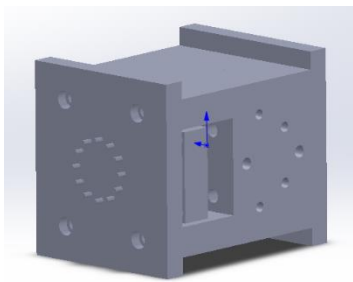




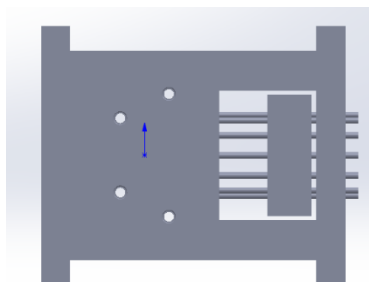
Il·lustració 23: Pilota amb forat i pilota sense forat degut a les eines de subjecció

Per tal de tenir la pilota al 100% acabada, es necessari reomplir aquest forat amb el mateix plàstic del que esta fabricat la pilota (PEBD). Per reomplir aquest plàstic es va haver de fabricar un nou motlle que fos capaç de crear uns “taps” del les dimensions del forat i així poder tapar i finalitzar la pilota.

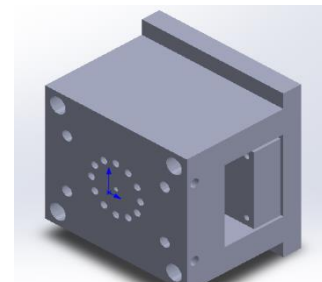
Aquest segon motlle també el va fabricar l’empresa Codimec S.L, i el podem veure en les següents imatges:



Il·lustració 24: Motlle dels "taps"



Il·lustració 25: Motlle vista lateral



Il·lustració 26: Motlle vista secció

4.3 Errors que es van tenir

Durant el transcurs del projecte van anar sorgint diferents problemes i es van cometre diferents errors. Molts d’ells s’han anat solucionant, mentre que d’altres, avui en dia, encara hi són presents i s’estan intentant corregir.

La gran majoria dels errors han vingut a l’hora d’injectar el plàstic al motlle per tal d’obtenir la pilota. Primerament, es van tenir els típics errors del procés d’injecció que es van anar corregint i solucionant conforme es feien més tirades de pilotes. Aquest errors van ser els següents:



- Ruptura o aparició d'esquerdas a la pilota:
Aquest error es dona principalment o bé per que el motlle esta massa fred, o bé perquè hi ha un excessiu empaquetament del material i llavors cal verificar la pressió d'empaquetament, o bé pel mal disseny del motlle. Es van reajustar aquest detalls i es va aconseguir solucionar aquest problema.



Il·lustració 27: Pilota amb esquerdas

- Acabat superficial deficient en la pilota:
Van haver-hi pilotes on l'acabat no era l'òptim, sinó que sortien rugositats i petits defectes. Aquest problema podia ser o bé perquè la resina entrava massa freda en el motlle, llavors es va haver de verificar la temperatura del motlle, la temperatura de la boca d'entrada i el perfil de temperatures del plàstic. O bé, perquè l'ompliment del motlle era molt lent, i es va mirar d'augmentar les temperatures anteriors i la pressió d'injecció. O bé, per un mal acabat del motlle.
- Línies de flux:
En una tirada de pilotes, van aparèixer totes amb línies de flux en diferents zones de la pilota. Aquest defecte normalment es degut a tenir el motlle massa fred, a una baixa temperatura d'injecció, a tenir els canals de distribució obstruïts, tenir l'entrada o filtre molt estrets, o bé per una baixa temperatura de fluid. Altre cop, es fan revisar aquest paràmetres i es van reajustar per solucionar el problema.



Il·lustració 28: Línies de flux en la pilota

Una vegada corregits els errors anteriors i obtingut el primer paquet de pilotes, va sorgir un nou gran problema. Ens vam adonar que els clotets de la pilota eren molt petits, poc profunds i aquesta situació no agradava, ja que aquest fet, afectava a la manera de lliscar de la pilota sobre la superfície d'herba sintètica, doncs la pilota seria més lenta.

Per tal de solucionar aquest problema, es va parlar amb l'empresa Codimec S.L. per reajustar el disseny del motlle. El que es va fer, va ser rebaixar en el motlle, la part de la superfície de la pilota on no hi ha els clotets. Amb aquesta modificació, es va aconseguir



tenir els clotets més profunds, però per contra, la dimensió de la pilota va augmentar, tot i així, seguia estant dins els límits de la normativa FIH.

Un altre error que va comportar problemes considerables i va que costar corregir, va ser el mal repartiment del cautxú Santoprene en el nucli de la pilota.

Com es pot veure en la següent imatge, el gruix de la capa de Santoprene no es igual per tot el recobriment del nucli de suro. El gruix de la fletxa vermella es clarament més gran que el gruix de la fletxa verda. Aquest fet, provocava que hi haguessin zones diferents en quant a capacitats d'aguantar esforços, i gairebé totes aquestes pilotes acabaven trencant, i ràpidament, per la zona on el gruix era més petit. Es va haver de modificar la manera d'injectar el cautxú, per tal de millorar aquesta situació.



Il·lustració 29: Pilota amb mal repartiment de la capa de Santoprene

4.4 Conclusions

Finalment, es van corregir o millorar la gran majoria dels errors anteriors, entre d'altres, i es va acabar fabricant i posant a la venda la pilota "Valkirian Hockey Ball".

Però un cop posada en practica, les sensacions no van ser les esperades, i de fet no van ser bones. Tot i estar dins del límits normatius, els jugadors notaven la pilota més gran en comparació a les pilotes Kookaburra, i aquesta sensació no agradava. A més, les pilotes es trencaven abans de lo previst, sobretot quan les temperatures començaven a baixar i venia l'època de fred. Per solucionar aquest problema, normalment es recomana un nucli més tou i una coberta més resistent perquè la compressió sigui més baixa.

Davant d'aquesta situació, es va acabar decidint que s'havien de treure les pilotes Valkirian del mercat. Tot i això, a hores d'ara, des de l'empresa Flick Hockey, s'està seguint treballant per millorar i definitivament aconseguir fabricar i comercialitzar unes pilotes similars a les Kookaburra que tinguin l'aprovació de la federació internacional de hockey.



5. Normativa FIH

5.1 Normativa bàsica per a qualsevol pilota d'hoquei:

1. Ha de ser esfèrica.
2. Circumferència entre 224 mm i 235 mm.
3. Pes entre 156 i 163 grams.
4. Feta de qualsevol material i de color blanc o d'un altre color pactat, que contrasti amb el color de la superfície de joc.
5. La pilota ha de ser dura i de superfície llisa permeten, no obstant, els rebaixos o esquerdes.

5.2 Normativa oficial:

Si el que volem és que la pilota pugui ser utilitzada per a competicions oficials, aquesta ha de passar un seguit de proves i normatives que dicta la federació internacional.

El laboratori rebrà un pac de 30 pilotes, i portarà a terme el següent programa de proves sobre aquetes mostres rebudes. Primer de tot, de cada una de les 30 pilotes del pac determinarà:

- La esfericitat de la pilota (mitjana de 3 mediacions)
- La circumferència (mitjana de 3 mediacions)
- La massa

Si es troba que més d'una bola no compleix amb els requisits de les normes bàsiques, s'han de prendre mostres d'altres 30 boles de l'enviament, seguint el procediment descrit anteriorment (és a dir, es prova la esfericitat, circumferència i massa de cada bola). Si es troba que alguna bola d'aquest segon lot de mostres no compleix amb les normes bàsiques anteriors, s'ha de considerar el rebuig de tot l'enviament.

Un vagada realitzades les mesures anteriors, un representant del laboratori, on es faran els testos aprovats per la FIH, seleccionarà 6 pilotes a l'atzar del pac fabricat. Una de les pilotes es guardarà com a referència, i les altres 5 se sotmetran a totes les diferents proves.

Per tal d'acceptar el conjunt de pilotes del pac com a bones, les 5 pilotes estudiades han de passar tots els testos. Si una pilota falla, es seleccionaran 6 noves pilotes, del mateix pac de 30, on s'analitzaran 5 d'aquestes. Si més d'una pilota de les primeres 5 estudiades, o només que falli una del segon set seleccionat, es considera que les pilotes han fallat les proves i que per tant, el pac sencer no pot ser aprovat.



Aquesta decisió final sobre si un enviament de pilotes que no compleixi amb els requisits de rendiment es pot usar per a una competència és responsabilitat de l'Associació Nacional d'Hoquei amfitriona o de la FIH.

➤ **Requisits de rendiment i procediment de proves per a les boles de hockey.**

Les normes del joc de hockey emeses sota l'autoritat de la Junta Executiva de la FIH i la seva Junta de normes de hockey s'estableixen els requisits per a la forma, massa, mida, composició i color d'una pilota d'hoquei. Per certs partits o tornejos internacionals, les regulacions del torneig FIH requereixen l'ús de pilotes aprovats per FIH. A través d'aquestes regulacions, la FIH determinarà de manera general o en particular quins partits internacional compleix els requisits d'aquest document.

El propòsit d'aquest document és notificar tant als fabricants com als usuaris sobre els estàndards de rendiment que s'han d'assolir abans que la FIH aprovi una pilota de hoquei per als partits o competicions internacionals especificats i com s'avaluaran aquestes actuacions.

Abans del començament de les diferents proves, les cinc boles es condicionaran a una temperatura de +50 graus Celsius i una humitat relativa de 0-5% en un forn amb circulació d'aire durant un període no inferior a 24 hores. El sisè restant es conservarà com a nova referència.

Les sis boles, i en cas de tornar a provar les dotze boles, seran arxivades pel Laboratori de Proves i estaran disponibles per un període mínim de deu anys o un període més curt en cas que una nova prova anul·li els resultats anteriors.

Excepte a on s'indiqui, totes les proves es realitzaran en condicions de temperatura de laboratori (en atmosfera estàndard 23/50 classe 1) segons ISO 291: 1997.

Abans de realitzar qualsevol prova, les boles s'emmagatzemaran en les condicions requerides durant un mínim de 16 hores. Quan la temperatura de la prova difereix de la ambient, és a dir, per a les proves de rebot i duresa de la bola, cada bola es retira de l'entorn de condicionament immediatament abans de la prova i es reemplaça immediatament després.



- Estàndards i procediments de proves específics:

1. Massa:

- 1.1 La massa no ha de superar els 163 grams i no ha de ser inferior als 156.

- 1.2 Cada pilota es pesarà per separat amb una exactitud de ± 0.01 grams, però pot ser reportat a ± 0.05 g.

2. Dimensions:

- 2.1 Ha de ser esfèrica i tenir una circumferència no més gran de 23.5 cm i no més petita de 22.4 cm.

- 2.2 El diàmetre de cada pilota es mesurarà amb una tolerància de ± 0.05 mm utilitzant un rellotge comparador amb un peu de 10-25 mm al llarg de cada un dels 9 diàmetres. La càrrega aplicada ha de ser d'aproximadament 200 g i la lectura s'ha de prendre 5 segons després de l'aplicació de la càrrega. La mitjana de les 9 mesures ha de ser 73 ± 1.75 mm. El diferencial màxim permès en el rang de diàmetres en qualsevol punt sobre aquesta prova és de 0.75 mm.

3. Característiques de la superfície:

- 3.1 Tot i que es permeten impureses superficials des de la superfície nominal de la bola com rebaixos o costures, no es permetran impureses positives des de la superfície nominal que excedeixin 0.1 mm sobre una distància de 10 mm ni cap impuresa negativa que excedeixi 0.5 mm sobre una distància de 2 mm.

- 3.2 Les desviacions de la superfície nominal en forma de rebaixos, esquerdes... es mesuraran directament utilitzant una sonda amb un diàmetre inferior a 1 mm i un radi final més gran de 10 mm en el rellotge comparador utilitzat per controls de dimensions.

4. Centre de gravetat:

- 4.1 El centre de gravetat de cada pilota haurà d'estar a menys de 0.5 mm del seu centre geomètric.

- 4.2 La separació entre el centre de gravetat i el centre geomètric es determina a partir de múltiples ponderacions, amb la bola rotant entre dos pesatges en un equilibri especialment dissenyat. *Detalls apèndix A.*



5. Fricció superficial:

5.1 El coeficient de fricció entre una pilota i una mostra humitejada d'una herba sintètica global, seleccionada per una persona autoritzada de la FIH, ha de ser igual o superior a 0.5 estàtic i 0.35 dinàmic.

5.2 Tres pilotes es fixen en un assemblatge i s'enganxen entre sí, deixant exposades les superfícies superiors i inferiors. Es prepara un tauler amb el material de l'herba sintètica humitejada, i que sigui capaç de poder aixecar-se per sobre la horitzontal. L'assemblatge de les tres pilotes es col·loca sobre el tauler horitzontal i s'aixeca un extrem fins que fins que l'assemblatge comença a lliscar. Es mesura l'angle d'elevació del tauler i es calcula el coeficient de fricció estàtic. El test es repeteix invertint el conjunt de pilotes. El coeficient de fricció dinàmic es calcula de manera similar. Aquesta vegada, es mesura l'elevació del angle mínim en la que s'ha de mantenir la taula per que el conjunt de les pilotes continuï lliscant després de rebre un petit impuls inicial.

6. Rebot de la pilota:

6.1 L'altura del rebot, mesurat des de la superfície de caiguda fins la superfície inferior de la pilota, ha de ser de $575 \text{ mm} \pm 75 \text{ mm}$.

6.2 Es permetrà que cada pilota caigui lliurement 5 vegades des d'una alçada de 2 metres sobre una placa plana d'acer horitzontal, amb un espessor mínim de 20 mm i que estigui recolzada sobre una base de formigó. Per cada llançament, es mesura l'altura del primer rebot des de la superfície de la placa fins la superfície inferior de la pilota. En el cas que, qualsevol resultat de les proves dels 25 llançaments caigui fora del rang establert, es procedirà a seleccionar les noves 6 pilotes o a no aprovar les pilotes.

6.3 El test es procedirà a realitzar amb la pilota a una temperatura de +5, +23 i +40 graus Celsius.

7. Duresa:

7.1 La duresa inicial de cada pilota haurà de ser de 175 ± 45 .



7.2 La pilota se sotmet a un impacte i es mesura la desacceleració màxima del impacte. Aquest valor, mesurat en unitats de G, es registra com la duresa de la pilota. Aquesta prova es farà sota les especificacions que estan descrites en el document *BS 599:1994*, on estarà detalladament explicat el mètode i l'aparell específic de mesura.

7.3 El test es realitzarà amb la pilota a una temperatura de +5, +23 i +40 Celsius.

8. Durabilitat:

8.1 La màxima quantitat de massa que cada pilota pot arribar a perdre després del test de durabilitat ha de ser de 0.3 g comparat amb els resultats de l'apartat 3.1.

8.2 Les 5 pilotes seleccionades per als diferents estudis es col·locaran en un Abrasímetre de tambor en el qual s'hagi instal·lat el "graó" i que s'hagi revestit completament amb paper de carbur de silici de grau 100 segons BS 871 (especificació per a papers i teles abrasives) i que es fa girar a 3750 revolucions. Després de girar, les boles es renten en aigua, s'assequen a +50 graus Celsius durant 16 hores i després es pesen segons la secció 1.2.

9. Absorció de l'aigua:

9.1 Un cop finalitzat l'acondiciament d'absorció d'aigua, els canvis màxims que es permetran seran:

- a) Massa: increment màxim de 0.3 g (el pes establert després de la prova de durabilitat es pren com a pes de referència per al propòsit d'aquesta prova).
- b) Dimensió: mantenir-se dintre els paràmetres establerts anteriorment sobre les dimensions.
- c) Rebot de la pilota: canvi mitja màxim de 120 mm.
- d) Duresa: canvi mitja màxim del 12%.

9.2 Les pilotes es submergeixen en aigua a +50 Celsius durant 24h. Un cop es retiren les pilotes, aquestes seran assecades amb una tovallola i els testos 1, 2, 3, 6 i 7 es portaran a terme després de que la pilota arribi a la temperatura ambient.



10. Retenció de forma:

10.1 Després de la finalització del test de retenció de forma, els canvis màxims que es permetran seran:

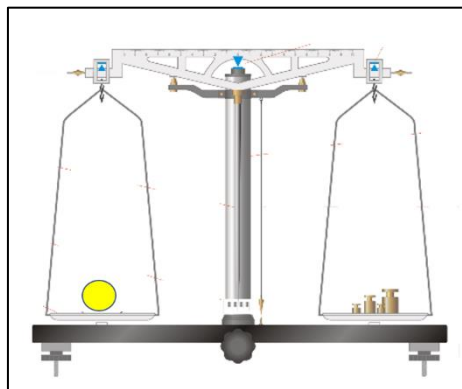
- a) Dimensió: Mantindries en el rang del punt 2, amb una variació màxima de 1.75 mm.
- b) Rebot de la pilota: Canvi mitja màxim de 120 mm.
- c) Duresa: Canvi mitja màxim del 12 %.

10.2 La pilota se sotmet a 200 impactes repetitius utilitzant el mateix aparell que en el punt 7 durant un període d'uns 20-30 minuts, podent girar lliurement la pilota entre els impactes. Es permet que la pilota es recuperi durant 5 minuts i tot seguit es realitzen les proves de dimensions i de rebot en els següents 5 minuts. Les pilotes es deixen refredar durant un mínim de 3 hores, i després es realitza la prova de la duresa, però només a la temperatura de 23 Celsius.

• Apèndix A:

Per mesurar la distància entre el centre geomètric d'una pilota de hockey i el seu centre de gravetat, s'ha construït una balança, basada en un balanç de dos plats de laboratori de 200 g de capacitat.

Normalment, en aquest tipus de balança, tant l'espècimen com els pesos es suspenen en les vores de les fulles d'una biga, on aquesta, és a la vegada recolzada en les fulles. Les posicions relatives de les vores de la fulla determinen la sensibilitat de l'equilibri i, juntament amb el moment d'inèrcia de la biga, determinen el temps de resposta de l'equilibri. Les vores dels ganivets s'utilitzen per garantir que els centres de massa de la mostra i els pesos actuïn sempre directament en el mateix punt de la biga.



Il·lustració 30: Balança tipus dos plats

Per determinar la posició del centre de gravetat d'una bola, cal mantenir el seu centre geomètric en la mateixa posició en la biga, de manera que la safata de la mostra i el seu suport de vora de fulla són reemplaçats per un suport de bola muntat rígidament a la biga. Aquest suport per a la bola es fa el més lleuger possible, consistent amb rigidesa, i sosté la bola de manera que l'altura del centre de gravetat del suport amb una bola en el seu lloc estigui a prop de l'altura de la vora original de la fulla. A la pràctica, el centre



de gravetat combinat normalment estarà per sota de la vora original de la fulla, el que resulta una lleugera pèrdua de sensibilitat, però la sensibilitat disponible és més que suficient. El suport de la bola també ha de permetre que la bola es col·loqui en les tres orientacions mútuament perpendiculars sense que es produeixi una mala col·locació causada per costures o altres protuberàncies en la superfície, i ha de donar suport a la bola en àrees prou grans per evitar qualsevol ubicació incorrecta causa de la presència de clotets o altres depressions. No cal que el suport de la bola i la safata de pes buida s'equilibrin.

Per trobar la posició del centre de gravetat d'una bola, es defineixen i es marquen tres eixos mútuament perpendiculars a la bola. La bola es col·loca en el seu suport amb un eix paral·lel a la barra d'equilibri i es pesa. Després es gira la bola, de manera que el mateix eix és paral·lel a la barra d'equilibri, però en l'orientació oposada, i es torna a pesar. Aquest procés es repeteix per als altres dos eixos, realitzant 6 pesatges en total. Els sis pesos es poden denotar "X", "X", "Y", "Y", "Z" i "Z". Si el centre de gravetat de la bola no coincideix amb el seu centre geomètric, hi haurà una diferència en almenys un dels parells de pesos. A la pràctica, generalment hi haurà una diferència en els tres parells de pesos.

Indicant la longitud del braç d'equilibri 'L' (és a dir, la distància horitzontal entre la vora de la fulla central i la vora de la fulla del col·lector de pes), la massa de la bola 'M' i la diferència entre els dos pesos en l'eix X 'Mx', l'error del centre de gravetat en l'eix X ve donat per $(Mx * 1 / 2L / M)$. Els errors en els altres eixos poden ser calculats de manera similar. Usant "X", "Y" i "Z" per denotar els errors en els tres eixos, la distància 'E' entre el centre geomètric i el centre de gravetat ve donada per:

$$E = (x + y + z)$$



6. Espectroscòpia Infraroja de Transformada de Fourier (FTIR)

6.1 Introducció

Per tal de seguir endavant amb el projecte i donar-li un nou enfocament, vam decidir tornar a analitzar tant les pilotes existents en el mercat, com les diferents pilotes que es van anar creant del projecte “Valkirian Hockey Ball”.

Aquestes pilotes s’han analitzat amb la tècnica d’espectroscòpia infraroja de transformada de Fourier o FTIR.

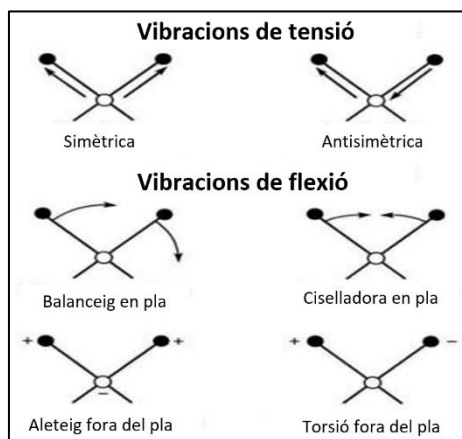
FTIR significa infrarojos per transformada de Fourier i és el mètode preferit per a l’espectroscòpia d’infrarojos. S'utilitza àmpliament en síntesi orgànica, ciència de polímers, enginyeria petroquímica, indústria farmacèutica i anàlisi d'aliments. A més, es pot utilitzar per estudiar pràcticament qualsevol mostra amb independència del estat en que es trobi: líquids, dissolucions, polímers, fibres, gasos, entre d’altres.

Quan la radiació d'infrarojos arriba a una mostra, part de la radiació és absorbida per la mostra i una altra part la travessa (es transmet). El senyal resultant en el detector és un espectre que representa la “petjada” molecular de la mostra. La transformada de Fourier converteix aquesta senyal en un espectre interpretable. La utilitat de l'espectroscòpia d'infrarojos es deu al fet que diferents estructures químiques (molècules) produeixen diferents empremtes espectrals.

És a dir, quan una molècula absorbeix la radiació infraroja, els seus enllaços químics vibren. Els llaços poden estirar-se, contreure i doblegar-se. Afortunadament, el complex moviment vibratori d'una molècula es pot descompondre en una sèrie de vibracions constituents anomenades modes normals. Per exemple, quan es toca una corda de guitarra, la corda vibra en la seva freqüència de manera normal. Les molècules, de la mateixa manera que les cordes de guitarra, vibren a freqüències específiques, de manera que les diferents molècules vibren a diferents freqüències perquè les seves estructures són diferents.

Es poden distingir dos categories bàsiques de vibracions de les molècules, les vibracions de tensió i les de flexió. Les vibracions de tensió són canvis en la distància interatòmica al llarg de l'eix de l'enllaç entre dos àtoms. Les vibracions de flexió estan originades per canvis en l'angle que formen dos enllaços.

El rang de la regió infraroja és de 12800 a 10 cm^{-1} i es pot dividir en la regió de l'infraroig proper



Il·lustració 31: Diferents vibracions moleculars



(12800 ~ 4000 cm^{-1}), la regió de l'infraroig mitjà (4000 ~ 400 cm^{-1}) i la regió del infraroig llunyà (400 ~ 25 cm^{-1}). La regió utilitzada comunament per l'espectroscòpia d'absorció infraroja és de 4000 ~ 400 cm^{-1} perquè la radiació d'absorció de la majoria dels compostos orgànics i ions inorgànics es troba dins d'aquesta regió.

➤ **Historia**

El descobriment de la llum infraroja es remunta al segle XIX. En primer lloc, la majoria dels instruments d'IR es van basar en prismes o monocromadors de reixeta.

Fins els espectròmetres FTIR d'avui en dia, hi ha hagut tres generacions:

- L'espectròmetre IR de primera generació va ser inventat a finals dels anys cinquanta. Utilitza el sistema de divisió òptica prisma. Els prismes estan fets de NaCl. El requisit de contingut d'aigua i mida de partícula de la mostra és extremadament estricte. A més, el rang d'escaneig és estret. A més, la repetibilitat és bastant pobre. Com a resultat, l'espectròmetre IR de primera generació ja no està en ús.
- L'espectròmetre IR de segona generació es va introduir al món en la dècada de 1960. Utilitza reixetes com el monocromador. El rendiment de l'espectròmetre IR de segona generació és molt millor en comparació amb els espectròmetres IR amb monocromador de prisma. No obstant això, encara hi ha diverses debilitats prominents, com la baixa sensibilitat, la baixa velocitat d'exploració i la pobre precisió de la longitud d'ona, que van quedar obsolets després de la invenció de la tercera generació de espectròmetre infraroig.
- La invenció de l'espectròmetre IR de tercera generació, l'espectròmetre infraroig de transformada de Fourier va marcar l'abdicació del monocrom i la prosperitat de l'interferòmetre. Amb aquest reemplaçament, els espectròmetres IR es van tornar excepcionalment poderosos.

6.2 Avantatges i components

Els espectròmetres de tercera generació FTIR són una tècnica d'anàlisi no destructiva amb molt bona precisió i rapidesa, senzills d'utilitzar i amb un cost baix per anàlisi. Tenen una sèrie d'avantatges importants, respecte els espectròmetres de generacions anteriors:

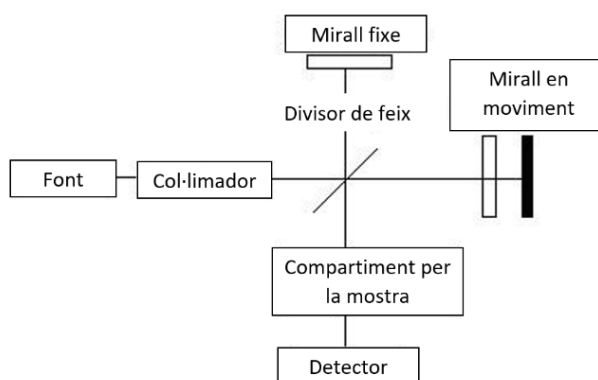
- La relació senyal / soroll de l'espectre és significativament més alta que la dels espectròmetres infrarojos de la generació anterior.
- La precisió del número d'ona (el número de vegades que vibra una ona en una unitat de distància) és alta. L'error està dins del rang de $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$.
- El temps d'exploració de totes les freqüències és curt (aproximadament 1 s).
- La resolució és extremadament alta (0.1 ~ 0.005 cm^{-1}).
- El rang d'escaneig és ampli (1000 ~ 10 cm^{-1}).



- Es redueix la interferència de la llum paràsita.

Amb aquests avantatges, els espectròmetres FTIR han reemplaçat als espectròmetres d'infrarojos dispersius.

Un espectròmetre FTIR comú consisteix en una font, que tant pot ser un filament incandescent, un arc de mercuri, una làmpada de tungstè o un làser; en un interferòmetre; un compartiment de mostra; un detector o tèrmic, piroelèctric o fotoconductor; un amplificador; un convertidor A / D i un ordinador. La font, genera radiació que passa primerament per un col·limador, per tal d'homogeneïtzar les trajectòries o raigs emesos que surten en totes direccions, i així obtenir un raig amb les mateixes propietats. Aquest raig passa per l'interferòmetre de Michelson i seguidament arriba al detector passant per la mostra a analitzar. Després, el senyal s'amplifica i es converteix en senyal digital mitjançant l'amplificador i el convertidor analògic a digital, respectivament. Finalment, el senyal es transfereix a un ordinador a la qual es porta a terme la transformada de Fourier.



Il·lustració 32: Diagrama de blocs d'un espectròmetre

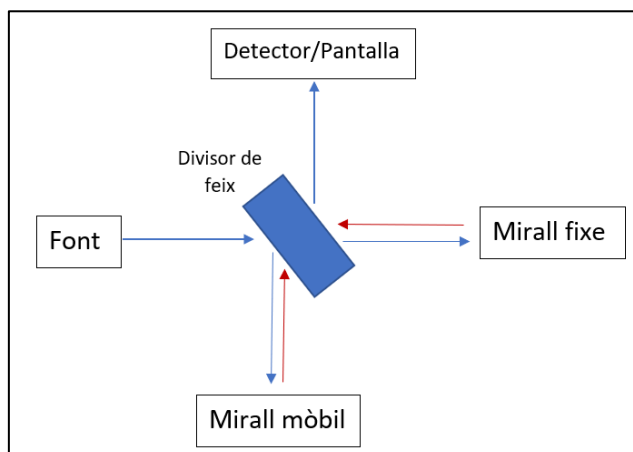
La principal diferència entre un espectròmetre FTIR i un espectròmetre dispersiu d'infrarojos és l'interferòmetre de Michelson.

Aquest, va ser inventat per Albert Abraham Michelson en 1880, i és un interferòmetre que permet mesurar distàncies amb una precisió molt alta. El seu funcionament es basa en la divisió d'un feix coherent de llum en dos feixos perquè recorrin camins diferents i després convergeixin novament en un punt. D'aquesta manera s'obté el que s'anomena la figura d'interferència que permetrà mesurar petites variacions en cada un dels camins seguits pels feixos.

Un interferòmetre típic de Michelson consisteix en dos miralls perpendiculars i un divisor de feix. La llum procedent d'una font puntual, incideix sobre la placa divisora de feix, de manera que divideix el feix de llum reflectint una part i transmeten l'altra. El feix reflectit viatja fins al mirall mòbil, i de nou es reflecteix cap al detector. El feix transmès



viatja fins el mirall fixe, i de nou es reflectit cap al divisor i després cap al detector.

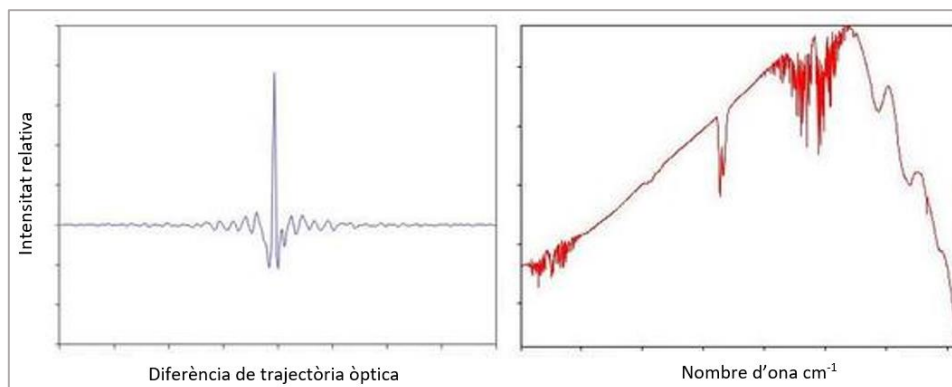


Il·lustració 33: Esquema Interferòmetre de Michelson

6.3 Transformada de Fourier

La transformada de Fourier, en el FTIR, té com a ús exclusiu el tractament de les dades obtingudes. Anomenada així per Joseph Fourier, és una transformació matemàtica emprada per transformar senyals entre el domini del temps (o espacial) i el domini de la freqüència.

L'interferograma és una funció del temps i es diu que els valors generats per aquesta funció del temps constitueixen el domini del temps. El domini del temps es transforma amb Fourier per obtenir un domini de freqüència, que es converteix per produir un espectre. Per tant, es transforma una funció en una de nova.



Il·lustració 34: Interferograma d'una llum monocromàtica i el seu espectre

La següent equació és una forma comuna de la transformada de Fourier amb constants de normalització unitàries:



$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt$$

en què "t" és el temps, i la "i" és l'arrel quadrada de -1.

La següent equació és una altra forma de la transformada de Fourier (transformada de cosinus) que s'aplica a funcions reals, parells:

$$F(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos(2\pi\nu t) dt$$

A continuació es mostra una descripció matemàtica simplificada de la transformada de Fourier en el nostre cas concret de la utilització del FTIR.

Les funcions d'ona dels feixos reflectits i transmesos poden representar-se per la forma general de:

$$E_1 = rtcE_m \times \cos(\nu t - 2\pi kx)$$

i

$$E_1 = rtcE_m \times \cos[\nu t - 2\pi k(\nu x + \Delta d)]$$

On:

- Δd : la diferencia de camí dels feixos
- r : reflectància (Amplitud) del divisor de feix. Capacitat d'un cos de reflectir la llum.
- t : transmitància. Magnitud que expressa la quantitat d'energia que travessa un cos en unitat de temps.
- c : constant de polarització.

La funció d'ona resultant de la seva superposició en el detector es representa com:

$$E = E_1 + E_2 = 2(r \times t \times c \times E_m) \times \cos(\nu t - 2\pi kx) \cos(\pi k \Delta d)$$

On E_m , ν i la k , són l'amplitud, la freqüència i el nombre d'ona de la font de radiació IR.

La intensitat (I) detectada és el temps mitjà d' E^2 i s'escriu com:

$$I = 4r^2 t^2 c^2 E_m^2 \cos^2(\nu t - 2\pi kx) \cos^2(\pi k \Delta d)$$

Atès que el temps mitjana del primer terme de cosinus és només $\frac{1}{2}$, llavors:



$$I = 2I(k) \cos^2(\pi k \Delta d)$$

i

$$I(\Delta d) = I(k)[1 + \cos(2\pi k \Delta d)]$$

on $I(k)$ és una constant que depèn només de k i $I(\Delta d)$ és l'interferograma.

Des de $I(\Delta d)$ podem obtenir $I(k)$ utilitzant la transformada de Fourier de la següent manera:

$$I(\Delta d) - I(\infty) = \int_0^{k_m} I(k) \cos(2\pi k \Delta d) dk$$

Deixant $k_m \rightarrow \infty$, podem escriure

$$I(k) = \int_0^\infty [I(\Delta d) - I(\infty)] \cos(2\pi k \Delta d) d\Delta d$$

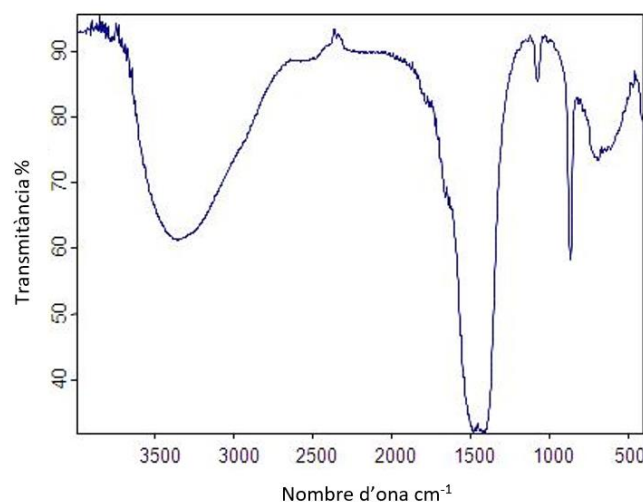
En termes de freqüència ordinària, ν , la transformada de Fourier d'això ve donada per (freqüència angular $\omega = 2\pi \cdot \nu$):

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i2\pi \nu t} dt$$

La transformada de Fourier inversa ve donada per:

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{+i2\pi \nu t} dt$$

L'interferograma es transforma en un espectre d'absorció d'IR que és reconeix normalment amb la intensitat d'absorció o el % de transmissió representada en funció de la longitud d'ona o el nombre d'ona.



Il·lustració 35: Espectre IR de mostra



6.4 Interpretació dels resultats

S'han analitzat 4 mostres diferents per tal de saber quins eren els materials utilitzats, i a partir d'aquí, treballar per poder arribar a fabricar una nova pilota que compleixi amb tots els objectius. La primera mostra es tracta de la pilota de la marca Kookaburra. La segona mostra és de la pilota "Valkirian" de color blanc que es va arribar a posar a la venda, és a dir, la pilota final que va fabricar l'empresa Flick Hockey. La tercera mostra, es tracta de una de les diferents pilotes que es van fabricar abans d'obtenir la pilota Valkirian final. La superfície d'aquesta és de color groc i una vegada posada a la pràctica no complia algunes de les normatives i es va haver de modificar. La quarta i última mostra, també és una de les pilotes prèvies a la obtenció de la pilota Valkirian final, té la superfície de color blanc i fallava pel mal repartiment del cautxú.

Es va extreure una part de mostra de les diferents pilotes amb una navalla d'afaitar neta i pinces i es van provar en un espectròmetre Perkin-Elmer PC-16 FT-IR equipat amb un sistema de diamant ATR DuraScope (un accessori integrat d'imatges de vídeo). El DuraScope està dissenyat per a l'anàlisi de tots els tipus de mostres. Els espectres generats per les mostres es van comparar amb aproximadament 20.000 entrades de la biblioteca i la millor coincidència es va determinar en funció de les absorbències i les intensitats màximes.

Per tal de poder entendre els resultats i saber el material del que es tracta, hi ha algunes normes generals que es van utilitzar quan vam fer servir l'espectre d'infraroig. La següent és una estratègia suggerida per a la interpretació de l'espectre:

1. Mirar primer l'extrem de l'espectre amb el nombre d'ona més alt ($> 1500 \text{ cm}^{-1}$) i concertar-se inicialment en les bandes principals.
2. Per a cada banda, fer una 'llista curta' de les possibilitats utilitzant una taula de correlació.
3. Utilitzar l'extrem inferior de l'espectre per a la confirmació o elaboració de possibles elements estructurals.
4. No esperar poder assignar cada banda en l'espectre.
5. Mantenir la 'verificació creuada' sempre que sigui possible.
6. Aprofitar l'evidència negativa, així com l'evidència positiva.
7. Les intensitats de la banda s'han de tractar amb certa precaució. Sota certes circumstàncies, poden variar considerablement per al mateix grup.
8. Anar amb compte en utilitzar petits canvis de nombre d'ona. Si estan en solució, algunes bandes són molt "sensibles als solvents".
9. No oblidar de restar bandes d'escapament si és possible.



En la següent taula, es pot observar l'interval de freqüències de les bandes que s'espera que apareguin si la síntesi ha tingut èxit:

Interval de freqüència (cm ⁻¹)	Enllaç	Tipus de vibració
3600-3200	O-H	Tensió
3500-3200	N-H	Tensió
3000-2800	C-H	Tensió
1700-1600	O-H	Flexió
1600-1500	N-H	Flexió
1500-1200	C-H	Flexió
1200-1000	C-N	Flexió
900-800	As-O	Tensió (simètrica)
750-700	As-O	Tensió (antisimètrica)
500-400	As-O	Flexió

Taula 2: Intervals de freqüències de les bandes

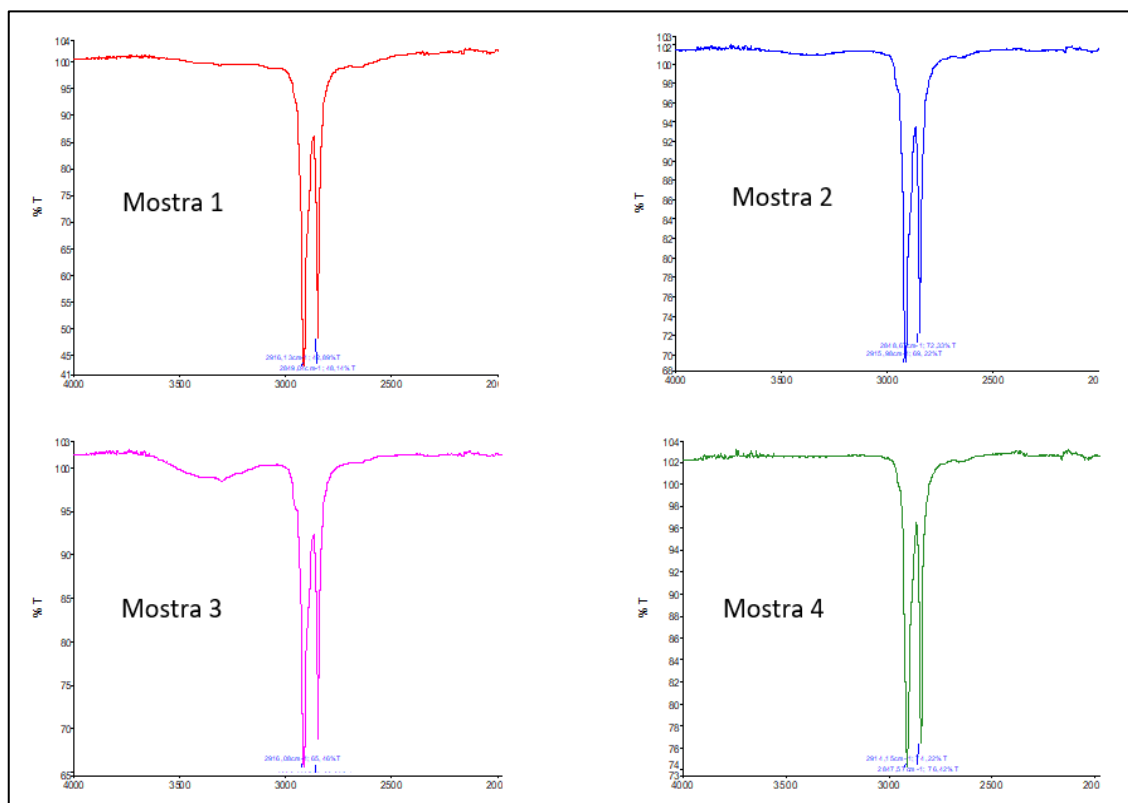
En els espectres IR, com s'ha dit anteriorment, es poden distingir dues zones aproximadament, una de 3600 a 1500 cm⁻¹, coneguda com a regió de freqüències de grup i una altra entre 1500 a 600 cm⁻¹, la regió de la "empremta digital". Seguint els passos marcats anteriorment, primer s'analitza la regió de freqüències de grup, per identificar els grups de la molècula i després s'afina el procediment analitzant la regió de la "empremta digital" que és particular de cada molècula.

S'observa que les quatre mostres tenen la regió de freqüència de grup pràcticament igual. Aquestes freqüències són característiques del PE.

Mostra	Nombre d'ona (cm ⁻¹)	Enllaç	Tipus vibració
M1	2916	C-H	Tensió
	2849	C-H	Tensió
M2	2916	C-H	Tensió
	2849	C-H	Tensió
M3	2916	C-H	Tensió
	2849	C-H	Tensió
M4	2914	C-H	Tensió
	2847	C-H	Tensió

Taula 3: Diferents freqüències de la zona de freqüències de grup de les 4 mostres





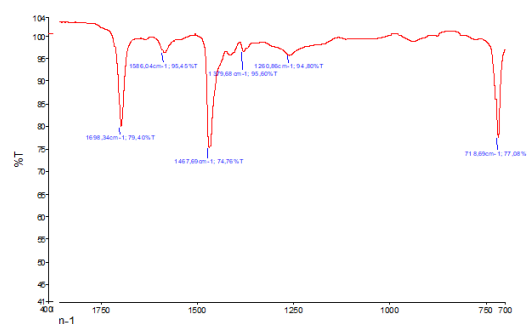
Il·lustració 36: Zona de freqüències de grup de les 4 mostres diferents

A continuació, s'analitza la zona de la "empremta digital", aquesta regió mostra les petites diferències en estructura que pot tenir una molècula. Com a conseqüència, l'estreta correspondència entre dos espectres d'aquesta regió, indica la identitat del compost.

- Mostra 1:

cm ⁻¹	Enllaç	Tipus vibració
1689	O-H	Flexió
1586	N-H	Flexió
1467	C-H	Flexió
1379	C-H	Flexió
1260	C-H	Flexió
718	As-O	Tensió (Anti)

Taula 4: Freqüències M1



Il·lustració 37: Espectre M 1, banda freqüències baixes

Analitzant el seu espectre, observem que tenim un pic de nombre d'ona en 1689 degut a les vibracions d'estirament C = O en els dímers d'àcid carboxílic units a H, on els dos grups C = O estan en bandes H. Tenim un pic en 1467 degut a deformació CH₂ propi del PE i del PP, un pic a 1379 degut a una deformació simètrica del CH₃ pròpia del PP. Un pic en 1260 produït per les vibracions d'estirament C-O dels grups COOH en els dímers units per hidrogen, característic del Surlyn PC2000. Més un pic a 718 típic del PE.

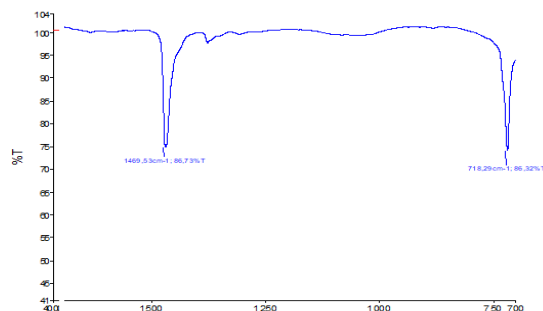


S'arriba a la conclusió que el material de la mostra número 1, les pilotes de hockey Kookaburra, és el Surlyn.

- Mostra 2:

cm ⁻¹	Enllaç	Tipus vibració
1646	O-H	Flexió
1469	C-H	Flexió
1376	C-H	Flexió
718	As-O	Flexió (Anti)

Taula 5: Freqüències M2



Il·lustració 38: Espectre M2, banda freqüències baixes

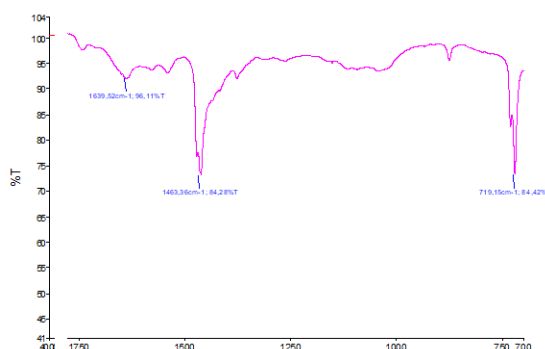
Per la pilota d'aquesta mostra, es va utilitzar el PE de baixa densitat que ofereix Repsol. Observant l'espectre, es pot veure que té moltes similituds amb el Surlyn.

S'obté un pic de nombre d'ona a 1646, degut a les vibracions d'estirament C = O en els dímers d'àcid carboxílic units a H, on els dos grups C = O estan en bandes H. Un pic en 1469 degut a la deformació de CH₂ propi del PE i el PP, un pic en 1376 degut a una deformació simètrica del CH₃ pròpia del PP, més un pic a 718 típic del PE.

- Mostra 3:

cm ⁻¹	Enllaç	Tipus vibració
1639	O-H	Flexió
1463	C-H	Flexió
1377	C-H	Flexió
730	As-O	Flexió (Anti)
718	As-O	Flexió (Anti)

Taula 6: Freqüències M3



Il·lustració 39: Espectre M3, banda freqüències baixes

La pilota de la mostra número 3, també estava feta de PE de baixa densitat però amb la superfície de color groc. Igual que en el cas anterior, s'observa que també té moltes similituds al plàstic Surlyn.

S'obté un pic de nombre d'ona a 1639, degut a les vibracions d'estirament C = O en els dímers d'àcid carboxílic units a H, on els dos grups C = O estan en bandes H. Un pic en 1463 degut a la deformació de CH₂ propi del PE i el PP, un pic en 1377 degut a una deformació simètrica del CH₃ pròpia del PP, més un pic a 718 i a 730 típics del PE.

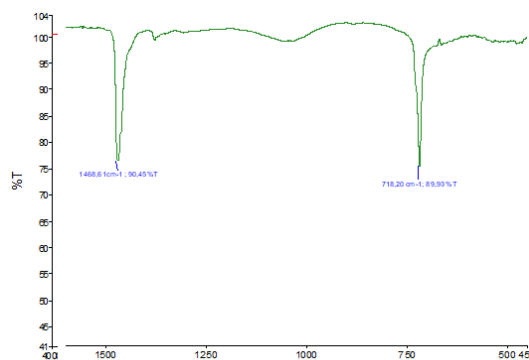


- Mostra 4:

cm ⁻¹	Enllaç	Tipus vibració
1468	C-H	Flexió
718	As-O	Flexió (Anti)

Taula 7: Freqüències M4

Per últim, la pilota de la mostra 4 també estava feta de PE de baixa densitat. En l'espectre es pot afirmar que el material utilitzat era el PE.

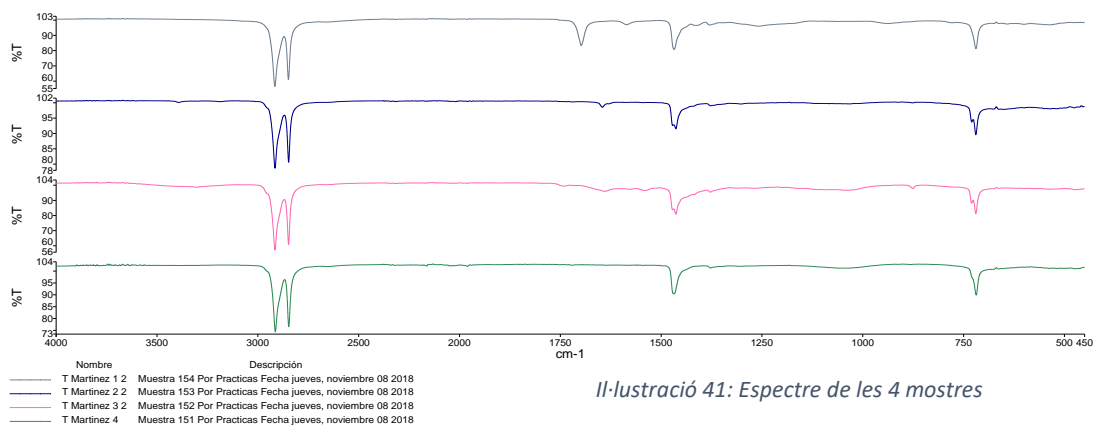


Il·lustració 40: Espectre M4, banda freqüències baixes

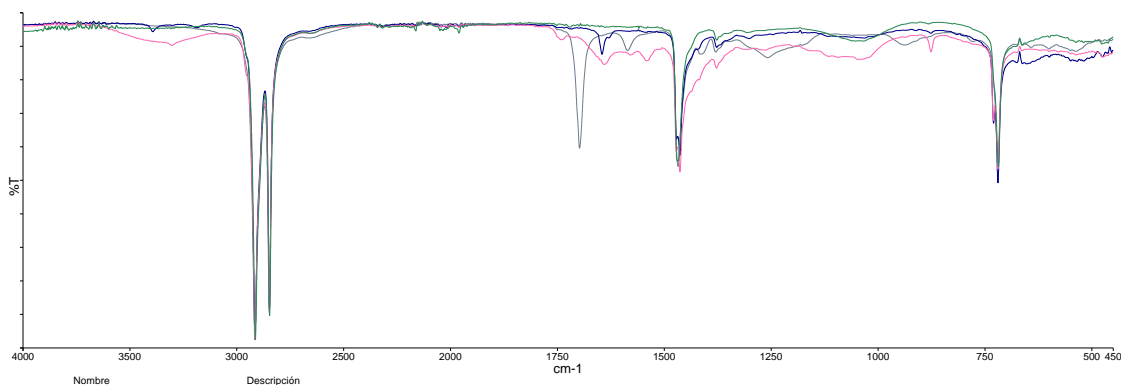
Després de fer aquest anàlisi, arribem a la conclusió que les pilotes de hockey Kookaburra estan fetes amb el plàstic anomenat Surlyn, o si més no, un de molt semblant.

Sabíem que les pilotes fabricades per la Flick Hockey estaven fetes de polietilè de baixa densitat, però al analitzar els seus corresponents espectres, hem pogut veure les grans similituds que tenien amb el Surlyn, i per tant creiem que serà millor fabricar les pilotes d'ara endavant amb aquest material, ja que ens aportarà millors propietats.

A continuació es mostra una comparativa dels espectres de les quatre mostres diferents, on s'observa com s'ha dit anteriorment, que els quatre espectres són molt similars.



Il·lustració 41: Espectre de les 4 mostres



Il·lustració 42: Espectres de les 4 mostres superposats



7. El Surlyn

Gràcies a l'espectrometria infraroja en transformada de Fourier, hem pogut veure que les pilotes Kookaburra estan fetes amb el plàstic anomenat Surlyn.

Surlyn® és el nom comercial donat al material produït per DuPont a principis de la dècada de 1960, i es tracta d'un copolímer a l'atzar consistent en poli (etilè-co-àcid metacrílic) que conté un 5,4 % en mols d'àcid metacrílic i ha estat neutralitzat amb metalls alcalins o hidròxid de zinc. El resultat és un termoplàstic reforçat iònicament amb propietats físiques millorades en comparació amb els plàstics convencionals.

DuPont, empresa multinacional d'origen estatunidenc dedicada a diverses branques industrials de la química, produeix diferents graus d'aquest plàstic anomenat Surlyn que varien en el tipus de catió utilitzat durant la neutralització.

Les resines ionòmers DuPont Surlyn són un material molt característic en la fabricació de les pilotes de golf. El procés de fabricació de DuPont per aquest tipus de resines permet combinacions de propietats altament personalitzades: excel·lent resiliència, ampli rang de duresa i rigidesa, i excel·lent resistència a talls i abrasió; totes aquestes propietats són molt convenients per a les aplicacions de pilotes de golf, o com és en el nostre cas per a les pilotes de hockey herba.

A més, els ionòmers Surlyn® poden processar-se en estat fos utilitzant mètodes i equips convencionals d'emmotllament per injecció i emmotllament per compressió, per crear peces de diversos dissenys i mesuradors. A causa de les seves propietats de rendiment i versatilitat de processament, les resines Surlyn s'han adoptat àmpliament, en forma neta o combinada, com materials de primera qualitat per a cobertes de boles de golf i altres components.

Per tant, creiem que la utilització d'aquest material per crea les nostres pròpies pilotes de hockey herba, ens solucionaran molts dels anteriors problemes que s'han tingut, i ens portarà a aconseguir fabricar una pilota de la mateixa qualitat que les que hi ha al mercat actualment.

7.1 Obtenció del Surlyn:

La producció de Surlyn® implica la polimerització d'etilè i àcid metacrílic a través d'una reacció de radicals lliures a alta pressió.

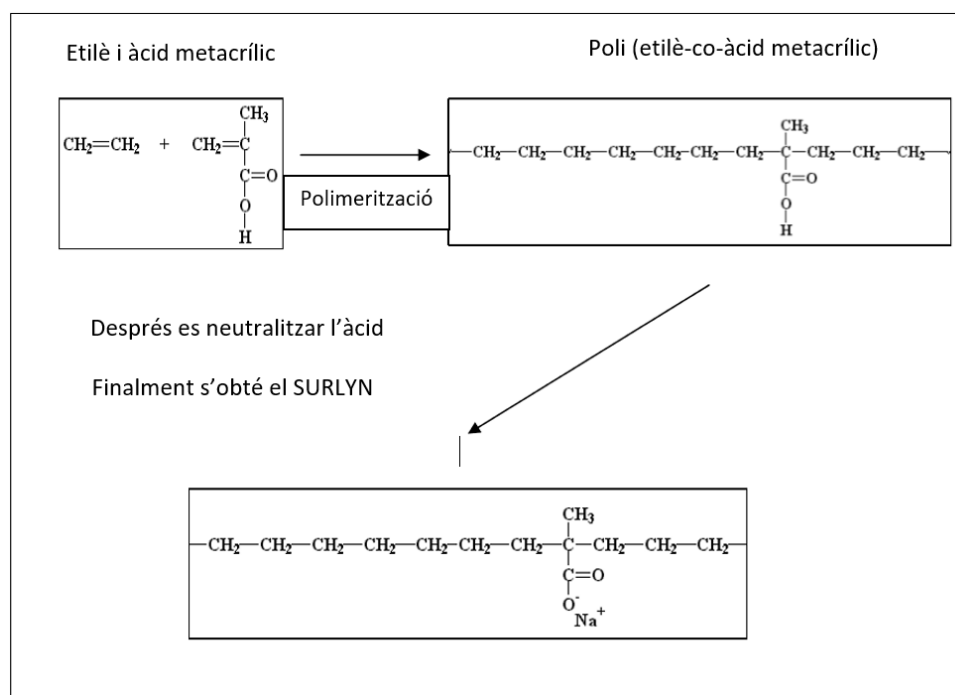
Com tota polimerització a partir de radicals lliures, consta de tres etapes: iniciació, propagació i terminació. En la iniciació, primer es creen els radicals lliures (electrons no aparellats) normalment gràcies a la presència d'iniciadors, i després aquests reaccionen amb els monòmers presents. Tot seguit ve la propagació, que ocorre mentre segueix la reacció, és a dir, un cop s'ha iniciat una cadena, gràcies al procés d'iniciació, aquesta es



propaga fins que no hi hagi més monòmers o fins que es produeixi la última de les tres etapes. Finalment, té lloc la terminació i s'obté el copolímer poli (etilè-co-àcid metacrílic). En la seva major part, és polietilè amb una unitat repetitiva d'àcid metacrílic cada tant.

Una vegada que el polímer es sintetitza, es dissol utilitzant tetrahidrofurà. Després s'elimina el solvent deixant el copolímer neutralitzat (ionòmer) com a producte final.

La neutralització del poli (etilè-co-àcid metacrílic) es fa amb metalls alcalins o amb hidròxid de zinc.



Il·lustració 43: Procés d'obtenció del Surlyn

7.2 El Surlyn com a ionòmer:

Els ionòmers es van definir originalment com polímers a força d'olefines que contenen un percentatge relativament petit de grups iònics que tenien fortes forces de cadena iònica que controlen les seves propietats. Com es van incorporar nous esquelets de polímer i més caràcters iònics en els ionòmers, va quedar clar que hi havia problemes amb aquesta definició a causa de la falta de divisió entre aquests sistemes i els polielectròlits i materials relacionats.

Degut aquesta manca de distinció, una nova definició va establir que els ionòmers són polímers en què les propietats globals estan governades per interaccions iòniques en regions discretes del material, específicament en materials on el contingut de grups iònics és de $\sim 15\%$ en mols. Per tant, el comportament dels ionòmers es va atribuir a les



seves propietats i no a la seva composició, el que va permetre una diferenciació entre un ionòmer i un polielectròlit.

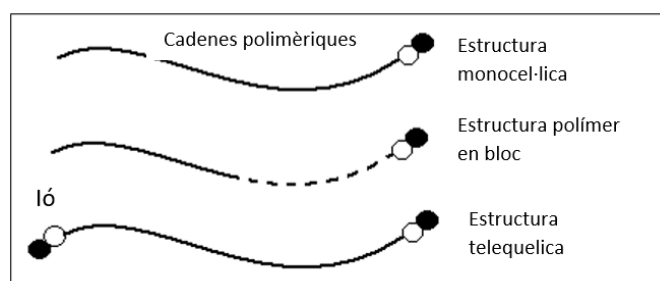
- Producció del ionòmer:

La producció de ionòmers implica un procés conegut com a neutralització de copolímers. Com hem vist anteriorment, per tal d'obtenir el producte final Surlyn, fa falta neutralitzar el copolímer obtingut en la polimerització de l'etilè i l'àcid metacrílic. El procés implica que els ionòmers es deriven de copolímers precursors que contenen grups de repetició tant iònics com no iònics.

El component iònic es neutralitza formant un parell iònic amb un catió metàl·lic. Aquest procés produeix el ionòmer amb grups iònics com a part de l'estructura del polímer. El nombre de grups àcids neutralitzats influeix en la quantitat de contingut iònic present en el ionòmer.

- Composició del ionòmer:

En general, els ionòmers estan formats per unitats de repetició no iòniques i iòniques, el que els converteix en un copolímer de baix dielèctric. La distribució d'aquests grups iònics al llarg de la cadena principal del ionòmer és una variable important. Es poden col·locar de forma aleatòria o sistemàtica dins de la cadena polimèrica primària (ionones), com a grups finals en les cadenes polimèriques, o com a segments en un copolímer de blocs.



Il·lustració 44: Conformacions de estructures de ionòmers

La formació d'agregats iònics, que actuen com enllaços físics, crea canvis significatius en les propietats del ionòmer. Tals propietats inclouen canvis mecànics i físics.

En un ionòmer, les cadenes no polars es troben agrupades i els grups iònics polars s'atrauen entre si. Els grups iònics preferirien quedar-se a un racó, però atès que estan units a la cadena polimèrica, no poden fer-ho. Això permet que els ionòmers termoplàstics es comportin de manera similar als polímers entrecreuats o als copolímers en bloc.

No obstant això, els ionòmers no són polímers entrecreuats, sinó un tipus de termoplàstic anomenat entrecreuats reversibles. Quan s'escalfen, els grups iònics



deixen d'atreure's i les cadenes comencen a moure's lliurement. A mesura que la temperatura augmenta, les cadenes es mouen més i més ràpid i els grups ja no poden quedar-se en els seus llocs de partida. Això fa que el polímer adquireixi les propietats d'un elastòmer i la facilitat de processament d'un termoplàstic. Aquests ionòmers són coneguts de vegades amb el nom d'elastòmers termoplàstics

L'aplicació principal d'aquesta nova classe de materials es centre en la combinació de propietats tals com l'elevada transparència, la duresa, la flexibilitat, l'adhesió i la resistència al impacte, entre d'altres.

7.3 Capacitat d'autocuració del Surlyn:

Recentment s'està estudiant i observant que el Surlyn té propietats d'autocuració. La autocuració es defineix com la reparació completa o passiva de danys menors sense necessitat de detecció ni cap tipus d'intervenció manual. La autocuració es classifica en dos tipus coneguts: curació extrínseca i intrínseca. La curació extrínseca implica un agent de curació integrat i els materials de curació intrínseca poden curar-se per si mateixos.

El Surlyn és un exemple d'un material intrínsec d'autocuració. Actualment, encara no se sap al 100% la causa exacta de la curació. Els primers estudis sobre la propietat d'autocuració; acreditava a l'agregat iònic present dins del material, la presència del contingut iònic i la transició de l'ordre-desordre serien el mecanisme principal per a la curació ; però, una investigació més profunda sobre la penetració balística va mostrar que altres ionòmers (Nuclrel) sense contingut iònic també es van curar. I per tant, els dos requisits principals que s'esperava que produïssin la autocuració eren un estat de fusió local en el material polimèric i una elasticitat suficient en la fusió per ajudar a tancar el lloc de punció.

Posteriorment, es va proposar que l'autocuració es produïa a través d'un procés de dues etapes. L'etapa número 1 consistia en què el polímer rebota elàsticament en condicions de fusió, tancant el lloc de punció. En l'etapa dos, el lloc de punció es segella després mitjançant auto cohesió i interdifusió de les cadenes de polímer.

En estudis més recents s'ha confirmat que tant el comportament elastomèric com el viscos estaven presents al voltant de les regions d'impacte. La resposta elàstica que és crítica per al tancament de l'orifici després de l'impacte es va mostrar que depenia del contingut iònic present en el material. La resposta viscosa va mostrar que si hi ha prou mobilitat molecular i temps, les cadenes de polímer es difondran a través dels límits i sanaran.

Tot i no saber la resposta exacte, s'ha demostrat que la capacitat d'autocuració del Surlyn esta present en tots els diferents estudis que s'estan realitzant, el que confirma que la curació és inherent a l'estructura química i la morfologia del ionòmer.



A causa d'aquesta propietat reportada d'autocuració, el Surlyn® mostra un potencial per a ús futur en una àmplia varietat d'aplicacions úniques i això es demostra pels recents desenvolupaments i investigacions realitzades tant per la Marina com per N.A.S.A.

El desenvolupament futur i la comprensió de Surlyn® i el seu comportament d'autocuració permetran el desenvolupament de materials on el dany és detectat i reparat in situ estenent el seu temps de vida i fiabilitat durant l'ús.

7.4 Surlyn per a les pilotes de hockey:

Com hem dit anteriorment, DuPont fabrica, dintre el propi Surlyn, diferents graus amb diferents propietats i aplicacions. No és el mateix plàstic ni les mateixes propietats les que necessita una pilota de golf o de hockey que un envàs de cosmètica.

Dins aquests diferents graus, la majoria de les resines Surlyn incorporen moltes de les característiques de rendiment dels copolímers originals basats en etilè, com la resistència química, el rang de fusió, la densitat i les característiques bàsiques de processament. No obstant això, el rendiment de la resina Surlyn s'ha millorat significativament en tals àrees com:

- resistència als impactes a baixa temperatura
- resistent a l'abrasió / desgast
- resistència química;
- transparència / claredat
- força de fusió;
- Adhesió directa d'acabats epoxi i poliuretà.
- Adhesió directa al metall, vidre i fibres naturals mitjançant laminació per calor.

Pel que fa a les pilotes de hockey, hem pogut veure en l'espectre FTIR de la pilota Kookaburra, que el Surlyn utilitzat és el PC2000. A més també sabem que per a les pilotes de golf s'utilitza, a més del PC2000, el Surlyn 9910.

➤ Surlyn PC2000:

La resina termoplàstica DuPont™ Surlyn® PC2000 és un copolímer avançat d'etilè / àcid metacrílic (I / MMA), en què els grups d'àcid MMA s'han neutralitzat parcialment amb ions de sodi. L'alt contingut de MAA i el nivell de neutralització de rang mitjà per a aquest grau crea una combinació excepcional de fortaleces: bona resistència al impacte, tenacitat excel·lent, tenacitat a baixa temperatura, resistència a l'abrasió, resistència a l'esquinçat, excel·lent claredat i alta rigidesa en comparació amb altres graus de Surlyn.

És una resina fiable i econòmica disponible en forma de pellets i molt adequada per a l'emmotllament per injecció, ja que proporciona una capacitat de processament millorada en respecte altres graus.



Surlyn® PC2000 és ideal per a aplicacions on es volen característiques de flux de fusió fàcil i alta rigidesa, alta claredat i bona resistència a l'abració. Per tant, és un material que ens pot anar molt bé per a la coberta de la pilota de hockey herba, ja que proporcionarà una bona resistència al tall, durabilitat a l'impacte, alta resistència a l'abració i un major coeficient de restitució, particularment quan s'usa en barreges amb diferents cations.

A continuació es mostra una taula amb les propietats del material, proporcionades per DuPont:

Propietats	Valor	Unitats	Comentaris
Densitat	970	Kg/m ³	ASTM D792 ISO 1183
Índex de fluïdesa	4,5	g/10min	ATSM D1238 ISO 1133
Propietats mecàniques			
Duresa	65	Shore D	ASTM D2240 ISO 868
Resistència a la tracció	31	MPa	ASTM D638 ISO 527-2
Límit elàstic	18,6	MPa	ASTM D638
Mòdul de flexió	0,490	GPa	ASTM D790
Abrasió	301	-	NBS Índex; ASTM D1630
Resistència al impacte a tracció	897	KJ/m ²	ASTM D1822S
Allargament en el punt de trencament	320	%	ISO 527-2
Propietats tèrmiques			
Temperatura de fusió T _m	84,4	°C	Estudio University de Birmingham
Temperatura de Transició ordre-desordre T _i	49,4	°C	Estudio University de Birmingham
Temperatura de transició cristal·lina T _c	41,9	°C	Estudio University de Birmingham
Temperatura de reblaniment	127	°C	ASTM D1525-70

Taula 8: Propietats del Surlyn PC2000

➤ Surlyn 9910

Al igual que el Surlyn PC2000, la resina termoplàstica Surlyn 9910 és un copolímer avançat d'etilè / àcid metacrílic (I / MMA), en què els grups àcids de MMA s'han neutralitzat parcialment amb ions, però aquesta vegada, de zinc. La quantitat de MMA i els nivells de neutralització per a aquest grau donen com a resultat una combinació d'alta claredat, rigidesa i resistència a l'abració, juntament amb un índex de flux de fusió molt baix de 0,7.

És una resina fiable i econòmica disponible en forma de pellets. Posseeix bona resistència a l'impacte, tenacitat excepcional a baixa temperatura i bones propietats



òptiques. Proporciona inici de segellat a baixa temperatura, excel·lent resistència a l'enganxat en calent, bona confortabilitat, resistència al ratllat, solvent i punxada.

Pot ser processat per modelat per bufat, emmotllament per injecció i extrusió de làmines. En cobertes per pilotes de golf, proporciona una excel·lent durabilitat, especialment quan es combina amb altres graus de Surlyn® fets amb altres cations. Per tant, pot ser un material idoni per a les nostres pilotes de hockey.

A continuació es mostra una taula amb les propietats del material, proporcionades per DuPont:

Propietats	Valor	Unitats	Comentaris
Densitat	970	Kg/m ³	ASTM D792 ISO 1183
Índex de fluïdesa	0,7	g/10min	ATSM D1238 ISO 1133
Propietats mecàniques			
Duresa	64	Shore D	ASTM D2240 ISO 868
Resistència a la tracció	24,8	MPa	ASTM D638 ISO 527-2
Límit elàstic	13,8	MPa	ASTM D638
Mòdul de flexió	0,33	GPa	ASTM D790
Abrasió	610	-	NBS Índex; ASTM D1630
Resistència al impacte a tracció	1020	KJ/m ²	ASTM D1822S
Allargament en el punt de trencament	290	%	ISO 527-2
Propietats tèrmiques			
Temperatura de fusió T _m	91,37	°C	Estudio University de Birmingham
Temperatura de Transició ordre-desordre T _i	51,87	°C	Estudio University de Birmingham
Temperatura de transició cristal·lina T _c	54,9	°C	Estudio University de Birmingham
Temperatura de reblaniment	62	°C	ASTM D1525-70

Taula 9: Propietats del Surlyn 9910

Com a conclusió, dir que creiem que la utilització d'un nucli de suro més una fina capa de recobriment d'aquest plàstic anomenat Surlyn, ens solucionaran molts dels problemes que s'han tingut a l'hora d'obtenir una pilota que compleixi amb tots els requisits, i faran que la pilota sigui viable al dur-la a la pràctica. A més, el Surlyn és un material totalment reciclable que es podrà utilitzar en la fabricació de la pilota una vegada demostrem que aquest material és l'idoni per a les pilotes de hockey herba.



8. Pressupost

Per poder dur a terme aquest projecte i acabar fabricant una pilota que compleixi les expectatives i la normativa, es necessari la inversió d'una quantitat de diners.

A continuació, es mostra una taula orientativa dels diferents costos associats a l'obtenció d'una pilota de hockey herba segons diferents empreses:

	Operació	Empresa	Quantitat	Preu unitari
PILOTES	Fabricació pilota (plàstic)	Plàstics Ramon, C.B.	- 1 Pilota blanca	- 2,75 €
			- 1 Pilota Daurada	- 2,75 €
		Plàstic europeus S.L.	- 200 u.	- 3,016* €
			- 500 u.	- 2,353* €
			- 1.000 u.	- 1,979* €
		MPL S.L.	- 1 unitat	- 3,25* €
	Fabricació pilota (Suro)	Prunell Aglomerats de suro	- 1 unitat	- 0,50 €
	Marcatge pilotes	Disseny de Maquinària Picalló S.L.	- 1 color 500 u.	- 0,288* €
			- 2 cares 1 color 500u.	- 0,552* €
			- 1 color 1.000u.	- 0,264* €
			- 2cares 1color 1.000u.	- 0,504* €
			- 1 color 3.000u.	- 0,24* €
			- 2cares 1color 3.000u.	- 0,456* €
			- Placa clixé i fotolit	30* €
		MPL S.L.	- 1 unitat	0,288* €

* Preus sens tenir en compte el 21% IVA.

Taula 10: Costos d'obtenció de la pilota

Per tant, el cost mitja unitari de fabricació de les pilotes que hem obtingut és:

- 2,75 € del plàstic
 - 0,50 € nucli de suro
 - 0,28 € marcatge
- } Total aproximat d'uns 4 € la pilota.



Pel que fa els motlles, com ja hem explicat anteriorment en la memòria del treball, s'ha hagut de pagar a una empresa externa per que ens els fabriques. Es necessitaven dos motlles diferents, un per les pilotes més un pels taps que ja suposaven una inversió. A més d'aquest cost, hem de tenir en compte les modificacions que es van anar fent per tal de millorar-los.

A continuació es mostra una taula amb les operacions que es van realitzar per tal de tenir els motlles fabricats per l'empresa Codimec Vallès, S.L.

	Empresa	Operació	Factura
MOTLLES	Codimec Vallès, S.L.	Motlle pilota nou, d'una figura, fet d'alumini 7075 amb acabat matisat.	- 3.700 €
		Motlle forats, d'alumini 7075 amb acabat matisat.	- 2.300 €
		Fer dos motlles nous de la pilota amb alumini 7075. - Un de 40 de diàmetre. - Un de 60 de diàmetre.	- 1000 € per motlle
		Modificació del motlle i gravats en coure.	- 1.600 €

Taula 11: Costos relacionats amb l'obtenció del motlle



9. Conclusions

Després de la realització d'aquest projecte podem extreure les següents conclusions:

En primer lloc, hem vist que existeixen dos grans grups diferenciats de pilotes de hockey en el mercat. Per una banda, tenim les pilotes econòmiques buides per dins, fetes normalment amb PVC a partir d'un procés de modelatge rotacional. I per altra banda, tenim les pilotes de més qualitat, que consten d'un nucli interior fet a base de suro i cautxú recobert de plàstics com el PE o el PP entre d'altres.

En segon lloc, hem pogut veure que obtenir les pilotes econòmiques a partir de plàstic reciclat no era viable. Doncs, per fabricar-les, es necessari pols de PVC pel modelatge rotacional, i obtenir aquesta pols a partir de plàstic reciclat no és possible.

Aquest punt, ens va fer girar una mica l'enfocament del projecte, doncs ens vam adonar que el nostre objectiu principal de fabricar les pilotes econòmiques amb plàstic reciclat ja no era possible. A partir d'aquí, ens vam centrar en les pilotes d'alta qualitat amb nucli per dins, ja que els plàstics utilitzats en elles si que es poden reciclar.

Després d'arribar a l'anterior conclusió, vam veure que només la marca Kookaburra era capaç de fabricar aquest tipus de pilotes, i que per tant, hauríem de trobar la manera de poder produir la nostra pròpia pilota, abans de poder fer-la amb materials reciclats.

Anteriorment a aquest projecte, juntament amb l'empresa Flick Hockey s'estava intentant obtenir aquest tipus de pilota per posar-la a la venda. Es va acabar fabricant la pilota Valkirian però després de dur-la a la pràctica, es va veure que encara no era lo suficientment correcte per complir amb les especificacions desitjades i que per tant, s'haurien de corregir els errors.

Durant el projecte, s'han agafat les diferents mostres de pilotes fabricades per la Flick Hockey i mostres de pilotes fabricades per Kookaburra i s'han tornat a analitzar a partir d'espectroscòpia infraroja de transformada de Fourier. Analitzant els espectres, s'ha arribat a la conclusió que un nou plàstic que podria solucionar els anteriors problemes serà el Surlyn produït per l'empresa DuPont, que a més, és totalment reciclable.

Finalment, s'ha arribat a la conclusió que obtenir pilotes de hockey herba a partir de plàstic reciclat és complicat i probablement no sigui molt viable econòmicament. Tot i així, si el Surlyn funciona i compleix amb els requisits per a la pilota de hockey, és un material reciclable, que no comporta grans dificultats, i que per tant, és podria utilitzar.

Dir, que aquest projecte no es dona per tancat, és a dir, encara te continuïtat ja que a hores d'ara encara s'està treballant per aconseguir fabricar aquest tipus de pilota, i que tot hi arribar a la conclusió teòrica de que el Surlyn és un bon candidat, encara s'hauria de provar experimentalment, i a posteriori provar si reciclant-lo també funciona.



10. Agraïments

En primer lloc, vull agrair a la universitat l'oportunitat de realitzar aquest projecte.

En segon lloc, agraïments al meu tutor d'aquest projecte, Antonio Martínez, per la seva implicació, dedicació i paciència en anar indicant-me i corregint el camí correcte per dur a terme el treball. Així mateix, agraeixo també als membres del tribunal pel seu temps a la lectura, entesa i correcció del mateix.

Agrair al personal de Centre Català del Plàstic que han posat a disposició les Instal·lacions i maquinària disponible per realitzar els assajos.

Finalment, vull agrair a l'empresa Flick Hockey per la seva col·laboració en aquest projecte. Gràcies a ells, he pogut veure els motlles i pilotes fabricades i com s'havia de fer. Així mateix, m'han facilitat informació confidencial, molt útil per a la realització del projecte.



11. Bibliografia

Pàgines web de consulta:

- <http://www.dupont.com/>
- <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/policloruro-de-vinilo>
- <https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)
- <http://www.csd.gob.es/csd/instalaciones/politicas-publicas-de-ordenacion/actuaciones-en-el-ambito-tecnico/1normasNIDE/03Nide2/nide-2-normas-reglamentarias-campos-grandes/03HCH>
- <http://fih.ch/?redirect=internal>
- www.rfeh.com
- <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/>
- <https://www.fairmontpolymersresources.com/epdm-beneficios-y-utilidades/>
- <https://mat-web.upc.edu/>

Informes consultats:

- Projecte “Valkirian Hockey Balls”
- Transformada de Fourier, Departament de Teoria de la Senyal i Comunicacions, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)
- Jordi Labs LLC, Case Study FTIR for Identification of Contamination
- A Surlyn Ionomer as a Self-Healing and Self-Sensing Composite, Phillip Jhon Reynolds.



